

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

116

(11)Publication number : 2001-133933

(43)Date of publication of application : 18.05.2001

(51)Int.Cl. G03C 1/775
B41M 5/00
B41M 5/40
D21H 21/54
G03G 7/00

(21)Application number : 2000-273350

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 08.09.2000

(72)Inventor : MICHEL MARIE AUCKLAND
BOURDELAIS ROBERT PAUL
DAGAN SANDRA J
AYLWARD PETER THOMAS

(30)Priority

Priority number : 1999 392950 Priority date : 09.09.1999 Priority country : US

(54) IMAGE FORMING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an image forming material having improved surface characteristics.

SOLUTION: The image forming element includes an image forming layer and a cellulose paper substrate having 0.30-0.95 μm upper surface roughness at 200-1,300 cycle/mm spatial frequency.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An image formation element in which upper surface granularity contains a cellulose paper base which is 0.30-0.95 micrometer with spatial frequency of an image formation layer and 200 cycles / mm - 1300 cycles / mm.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to an image forming material. This invention is a desirable gestalt and relates to the substrate material for the photographic printing papers.

[0002]

[Description of the Prior Art]When manufacturing the photographic printing paper, it is publicly known to a base paper polyolefin resin and that the layer of polyethylene is generally applied. This layer provides the smooth surface which has ***** which gives waterproofness to a base paper and in which a photosensitive layer is formed. Formation of the smooth surface is influenced by the quantity of resin and the granularity of a base paper which are applied to the granularity of the cooling roller with which polyolefin resin is cast, and the base paper surface. Since the product will serve as cost increase if polyolefin resin is added in order to improve the surface, it will be desirable, if a smoother base paper is produced and the gloss of the photographic printing paper can be improved.

[0003]There is especially unpleasant granularity of the spatial frequency of the range of 0.30–6.35 micrometers in the general cellulose paper base of a photograph grade. The larger average surface roughness within the limits of this spatial frequency than 0.50 micrometer is unpleasant for consumers. Larger vision granularity than 0.50 micrometer is usually called "orange peel." It considers that the image formation element whose spatial frequency granularity is smaller than 1.10 micrometers and is 200 cycles / mm – 1300 cycles / mm is smooth, and, generally it is defined as the gloss image.

[0004]The conventional photographic printing paper contains drugs and gives the fixed characteristic which is not essentially to a paper fiber at photographic paper. A publicly known material is included in these drugs by the technical field concerned noting that wet strength and comment intensity are improved. Since it has the improved tensile strength generally exceeding the conventional photographic printing paper, this product serves as cost increase and the photographic printing paper which has the lamination biaxially oriented polyolefin sheet put on the base paper does not have it, if wet strength and baked strength are added to this photographic paper. [preferred] It will be dramatically preferred if a base paper is producible from resin without wet strength and baked strength.

[0005]Using the charge of a complex support material by which the biaxially oriented polyolefin sheet was laminated for U.S. Pat. No. 5,866,282, such as Bourdelais, as a photograph formation material is proposed. In this U.S. Pat. No. 5,866,282, a biaxially oriented polyolefin sheet is

extruded and laminated on cellulose paper, and the base material of the image formation layer of a silver halide is manufactured. The biaxially oriented sheet indicated to U.S. Pat. No. 5,866,282 has the micro void formative layer combined with the simultaneous extrusion layer containing a white pigment. The complex image formation supporting structure body indicated to U.S. Pat. No. 5,866,282, From the photographic-printing-paper image formation base material of the conventional technology which uses the flow casting melt extruding polyethylene layer by which the coat was carried out to cellulose paper, it is durable and providing a sharp and brighter reflected image is found out. The surface roughness of the paper base of U.S. Pat. No. 5,866,282 is reproduced on the surface of the image formation element concerned.

[0006] Using for U.S. Pat. No. 5,244,861 the biaxial-stretching polypropylene laminated by the base paper as a reflected image formation receiving layer for thermal coloring matter transfer picture formation is proposed. Although this invention provides a material excellent in thermal coloring matter transfer picture forming methods, it cannot be used for the image forming system of a silver halide and a gelatin base like an ink jet. It is because the gelatin image forming system is sensitive to hygroscopic surface moisture. To hygroscopic surface moisture, since a gelatin image formation layer is sensitive, it produces curl of the image formation element which is not desirable. One factor which participates in curl of an image formation element is a ratio of a right-angled direction (henceforth a "transverse direction") to rigid machine direction (it is hereafter called *****)/machine direction of a base paper. When traditional machine direction / transverse direction rigidity ratio of a photograph base paper are measured by the ratio of Young's modulus, it is about 2.0. If the lengthwise direction / transverse direction rigidity ratio of a base paper are about 1.6 in the case of the complex photographic materials which laminated the biaxially oriented polyolefin sheet to the base paper, it is desirable although curl of an image formation element is reduced.

[0007] The receiving element containing the cellulose base paper used for thermal coloring matter transfer is proposed by U.S. Pat. No. 5,288,690 (Warner et al.). Although the cellulose paper of U.S. Pat. No. 5,288,690 solved many problems which exist in the thermal coloring matter transfer printing method for lamination cellulose paper, this cellulose paper is not suitable for the lamination cellulose photographic printing papers. It is because the pulp which, as for this paper, the range of spatial frequency has the surface roughness which is not desirable in 0.30–6.35 micrometers, and is used by U.S. Pat. No. 5,288,690 is expensive compared with other pulp. It is desirable that "orange peel" granularity can be made into the minimum with a lamination photograph base paper.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The improved smooth surface is provided and the base paper much more effective in providing a much more powerful photographic element is still demanded. The purpose of this invention is to provide the image forming material in which the surface characteristic was improved. Another purpose of this invention is to provide the image forming material provided with the gloss surface. Furthermore, the purpose of this invention is to provide the base paper which builds the photographic element which has intensity more.

[0009]

[Means for Solving the Problem] These purpose and other purposes of this invention are attained with an image formation element in which upper surface granularity contains a cellulose paper base which is 0.30–0.95 micrometer with spatial frequency of an image formation layer and 200 cycles / mm – 1300 cycles / mm.

[0010]

[Embodiment of the Invention] There are many advantages exceeding the conventional technology of the technical field concerned in this invention. Since this invention has the smoother surface, provides a glossy photographic-printing-paper material and does not need an expensive typical flow casting roll for a melt extruding photograph base material, it raises commercial worth of an image formation element. From the thing of conventional technology, since the reflection property of the surface improved by improving the smoothness of an image formation element is a nearby mirror plane, as for reflection print material, it has black with a higher maximum. Since white and black both are improved, the contrast of this reflective photographic printing paper is improved. An improvement of contrast areas shows the fall of fringing (fringing) in a digital optical printing use which is not preferred.

[0011] Another advantage is a use of image formation exchange of die cutting of cutting (slitting) of the broad roll of an image formation base material, and the image formation element within a photographic processing device, beating within a photograph finish device, etc., It is that generating of cellulose paper dust when cutting a cellulose base paper to both a transverse direction and a lengthwise direction decreases intentionally. The further advantage is an improvement about the opacity of the image formation element to which the rear-face show-through which exists when seeing a picture can be reduced, and the trademark used for a more high-concentration rear face can be made to be attached. These advantage and other advantages will become clear from the following detailed explanation.

[0012] In order to specify the smoothness of a photograph grade cellulose base paper correctly, the surface roughness of cellulose paper is used and surface smoothness is quantified. That in which the smooth surface has a low surface roughness value is said. That in which the non-gloss surface, i.e., a split face, has a high surface roughness value is said. The spatial frequency of 200 cycles / mm – 1300 cycles / mm defines a Bourdelais surface roughness continuity as 0.30–0.95 micrometer of surface roughness. 0.25 micrometer of surface roughness is about equal to the surface roughness of melting flow casting and orientation polyolefine. 1.1 micrometers of surface roughness are about equal to the cellulose paper base for photographs of conventional technology. In the case of a Bourdelais granularity continuity, the spatial frequency of 200 cycles / mm – 1300 cycles / mm is chosen. It is because it expresses the surface roughness range perceived most. Bigger spatial frequency than 1500 cycles / mm serves as a cause of Hayes to a picture. It is thought that spatial frequency smaller than 180 cycles / mm is low frequency granularity, i.e., “orange peel” granularity.

[0013] In order to provide the image formation element provided with the smooth surface since it is generally insufficient for covering the peculiar granularity of the cellulose paper even if it applies a polymer layer to cellulose paper (typical image formation support material), a smooth paper basis is preferred. The image formation element in which surface roughness contains the cellulose paper base which is 0.30–0.95 micrometer with the spatial frequency of an image formation layer and 200 cycles / mm – 1300 cycles / mm is preferred. It is because it turned out that this granularity range provides the desirable glossy surface perceived on an image formation element.

[0014] One of the desirable structures which has 0.30–0.95 micrometer of surface roughness with the spatial frequency of 200 cycles / mm – 1300 cycles / mm is a cellulose paper base containing spherical polymer beads. Spherical polymer beads create a smooth surface by fulfilling the split face of the cellulose paper formed at the time of paper manufacture. A spherical bead raises the opacity of paper and reduces the rear-face show-through at the time of seeing a picture.

[0015] A term "crowning", the "upper part", the "emulsion side", and "a right face (face)" mean the direction of the image formation member side holding an image formation layer, or the it side, when using it by this application. A term "pars basilaris ossis occipitalis", the "bottom", and "the back (back)" mean the direction of the photograph member side by the side of that holds an image formation layer or the developed picture and opposite, or the it side. The term "bow side" means the cellulose paper [which was formed on the wire of a Fourdrinier machine], and opposite side. The term "wire side" means the cellulose paper side which adjoined the wire of the Fourdrinier machine and was formed.

[0016] The base paper for photographs of this invention which has a smooth surface provides with a gloss image the picture which is formed from the photosensitive material arranged on a base paper, and is developed after that. In the technical field of a photograph, water proof coating is usually given between a photosensitive layer and a photographic paper substrate. One method of performing this is providing at least one covering of polyethylene in the each side of a base paper. This polyethylene is covered with the smoothest possible surface so that a gloss image may be formed, when a photosensitive material is developed.

[0017] It is also publicly known to laminate a biaxially oriented polyolefin sheet to the each side of a base paper at the technical field concerned. All of these methods that waterproof paper are suitable for this invention, and, in each case, the smooth surface of the paper base of this invention provides the surface improved for the picture. Although it mentioned above about the substrate composition for photograph formation using a photosensitive material, the base paper of this invention can also be used for formation of an ink jet image, a thermal-ink-transfer-printing picture, or an electrostatic picture. Even if it is a case where it uses for these uses, it is generally desirable to give a waterproof layer to a base paper, to control humidity, and to add intensity. The layer which assists the character of opposite *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. also exists in the layer and base paper which receive a picture in these cases.

[0018] A suitable biaxially oriented polyolefin sheet can be used as a sheet on the crestal plane of the substrate of this invention. The complex biaxially oriented sheet in which the micro void is formed has it, and this sheet, [preferred] By extruding simultaneously, and carrying out biaxial stretching of a core and the surface layer continuously, it is manufactured conveniently and a void is formed in the surroundings of the void formation start material (void-initiating material) contained in the core layer. such a composite sheet -- U.S. Pat. No. 4,377,616 and 4,758,462 -- and -- said -- it is indicated by the 4th, 632, and No. 869.

[0019] The core of a desirable top composite sheet must be 15 to 95% of overall thickness Mino of this sheet, and is 30 to 85% of overall thickness Mino preferably. Therefore, the single or multiple non-void formation epidermis must be 5 to 85% of overall thickness Mino of this sheet, and is 15 to 70% preferably.

[0020] The density (specific gravity) of said composite sheet expressed with the term of "percentage of inner substance density" is computed as follows.

[Equation 1]

$$\frac{\text{複合シート密度}}{\text{ポリマー密度}} \times 100 = \text{中実密度\%}$$

Inner substance densities (%) must be 45% - 100%, and are 67% - 100% preferably. If inner substance density (%) becomes smaller than 67%, : which becomes difficult to produce the

composite sheet since tensile strength falls, and its sheet will become easy to receive physical damage.

[0021]The total thickness of a top biaxial-stretching composite sheet is within the limits of 12–100 micrometers, and is 20–70 micrometers preferably. If total thickness is smaller than 20 micrometers, as for the micro void formation sheet, manufacturing will become much more difficult thickly [although non-plane surface nature peculiar to a base material is made into the minimum] enough. if thickness becomes larger than 70 micrometers -- surface smoothness and any of a mechanical characteristic -- being also alike -- there is almost no antecedent basis which an improvement is hardly found, therefore increases expense further for an additional material.

[0022]As for a top biaxially oriented sheet, it is preferred that moisture vapor transmission is lower than $0.85 \times 10^{-5} \text{g/mm}^2 / \text{day} / \text{atm}$. Hardening of an emulsion will become quick if it does in this way. Laminated support of this invention is because a transmission rate of a steam from an emulsion layer is made remarkably late, while carrying out the coat of the emulsion to a base material. A transmission rate is measured by ASTM F1249.

[0023]A term "void" means that a solid added although a gas might be contained, and a fluid are not contained, when using it by this application and using it on these specifications. Void derivation particles which remain in a core of a packaging sheet [finishing / finish processing] have a preferably circular diameter at 0.1–10 micrometers, and must generate a desired gestalt and a void of a size. A size of a void is influenced by the degree of extension of a direction right-angled in the direction of a machine, and the direction of a machine. As for a void, it is ideal to take a gestalt demarcated by two concave surface form disks with which it meets and the edge touches. If it puts in another way, a void tends to have Mr. Lens, i.e., both convex type. Since a void is extended, the two main dimensions have turned to a lengthwise direction and a transverse direction of a sheet. A Z direction is a secondary dimension and is a size of sectional diameters of void formation particles mostly. Since a void tends to be the cell generally closed, an open course which can pass gas or a fluid to the another side side from one [in which a void was formed] core side does not exist as a matter of fact.

[0024]Void formation start material can be chosen from various kinds of materials, and must exist in quantity of about five to 50 mass % to mass of a core-matrix polymer. Void generation start material comprises polymer material preferably. When using polymer material, the polymer material is a polymer which can form a spherical particle distributed when a suspended solid which could carry out melting mixing with a polymer in which a core matrix is manufactured, and was generated was cooled. There is polypropylene distributed as the example in nylon (trademark) distributed in polypropylene, polybutylene terephthalate distributed in polypropylene, or polyethylene terephthalate. When the polymer is prefabricated and it is blended subsequently to matrix polymer, the important characteristic is a size and a gestalt of these particles.

[0025]A sphere may be preferred and hollow or inner substance may be sufficient as it. These spheres are manufactured from the following cross linked polymer. Namely, general formula: $\text{Ar}-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$ (Ar among a formula aromatic hydrocarbon residue of benzene series, or aromatic halo hydrocarbon residue) [express and] and R -- hydrogen or methyl residue -- it is -- an alkenyl aromatic compound expressed -- and, Formula : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')-\text{C}(\text{O}), (\text{OR})$ (among a formula, R is chosen from a group which consists of an alkyl group which has hydrogen and about 1–12 carbon atoms, and) and R' is chosen from a group which consists of hydrogen and methyl -- having -- the cross-linked-polymer; VCM/PVC and a vinylidene chloride of a

member chosen from a group which consists of an acrylate type monomer containing a monomer expressed. Acrylonitrile, VCM/PVC, vinyl bromide, formula $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{O})\text{COR}$ (among a formula) an alkyl group in which R has 2–18 carbon atoms -- it is -- the copolymer; acrylic acid of vinyl ester expressed. Methacrylic acid, itaconic acid, citraconic acid, maleic acid, fumaric acid, oleic acid, vinylbenzoic acid; Terephthalic acid and dialkyl terephthalic acid, or its esterification derivative, It is manufactured by making a series of glycols expressed with $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (the inside of a formula and n are the integers of 2–10 within the limits) react, It is synthetic polyester resin which has reactant olefin binding in the polymer intramolecular, and the second acid that has a reactant olefin unsaturation portion or its ester, and those mixtures are chosen from polyester resin; by which copolymerization is carried out to 20 mass %. And a cross linking agent is chosen from a group which consists of divinylbenzene, diethylene-glycol dimethacrylate, diallyl fumarate, diallyl phthalates, and those mixtures.

[0026]As an example of a general monomer used for manufacturing the above-mentioned cross linked polymer, Styrene, butyl acrylate, acrylamide, acrylonitrile, There are methyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, vinylpyridine, vinyl acetate, methyl acrylate, vinylbenzyl chloride, a vinylidene chloride, acrylic acid, divinylbenzene, acrylamide methyl-propanesulfonic acid, vinyltoluene, etc. As polymer over which a bridge is constructed, polystyrene or poly (methyl methacrylate) is preferred. It is most preferred that a polymer over which a bridge is constructed is [a cross linking agent] JIBIRU benzene with polystyrene.

[0027]By a publicly known method, particles with an uneven size characterized by large particle size distribution are obtained by the technical field concerned. An obtained bead can be classified by sorting out a bead which has spread over the range of the original particle size distribution. According to other methods like suspension polymerization that condensation is restricted, particles whose size is very uniform are obtained directly.

[0028]The coat of the void formation start material may be carried out with drugs which make a void easy to form. As suitable drugs or lubricant, there are metallic oxides, such as a colloidal silica, colloid alumina and tin oxide, and an aluminum oxide. Desirable drugs are a colloidal silica and alumina and silica is the most preferred. Cross linked polymer which has coating of drugs can be manufactured in a publicly known procedure by the technical field concerned. For example, the usual suspension polymerization method which adds drugs to suspension is preferred. As drugs, a colloidal silica is preferred.

[0029]An inorganic sphere containing inorganic particles, such as inner substance or a glass bulb in the air, metal, a bead of ceramics or clay, talc, barium sulfate, and calcium carbonate, may be sufficient as void formation start particles. An important parameter is that the substance reacts to a polymer of a core matrix chemically, and one does not cause the following problems. Namely, change of kinetics of crystallization of (a) matrix polymerization object (orientation becomes difficult), (b) It is generating of a reaction product which is not desirable as for destruction of a core-matrix polymer, destruction of (c) void formation start particles, adhesion on a matrix polymerization object of (d) void formation start particles, or a portion of (e) toxicity or a dark color. The void formation start material must not degrade performance of a photographic element of not being activity in photograph or using a biaxially oriented polyolefin sheet.

[0030]In the case of a biaxially oriented sheet by the side of a crowning suitable for a direction of an emulsion, a suitable class of a thermoplastic polymer of the biaxially oriented sheet and a core-matrix polymer of a desirable composite sheet contains a polyolefine polymer. As suitable polyolefine for the biaxially oriented sheets by the side of a crowning which has turned to the

emulsion, polypropylene, polyethylene, a polymethylpentene, polystyrene, polybutylenes, and those mixtures exist. A polyolefin copolymer containing a copolymer of propylene and ethylene (a hexene, a butene, octene, etc.) is also useful. Although polypropylene is preferred, that is because cost has a desired strength property low.

[0031] A non-void formation epidermis layer for biaxially oriented sheets by the side of a crowning which turned to the emulsion can be manufactured with the same polymer material as having mentioned previously to core matrices. A composite sheet which has different epidermis single or multiple [made from a polymer composition] from same epidermis single or multiple [made from a polymer] or a core matrix as a core matrix can be manufactured. Since conformity is obtained, an auxiliary layer can be used and adhesion of an epidermis layer and a core can be promoted.

[0032] An additive can be added to epidermis of a core matrix and/or a top biaxially oriented sheet, and a whiteness degree of these sheets can be improved. A publicly known method is contained in this method by the technical field concerned including addition of white pigments, such as a titanium dioxide, barium sulfate, clay, or calcium carbonate. Adding other additive agents which improve adding a fluorescence agent which absorbs energy of an ultraviolet region, and in which most emits light of a blue optical area, the physical property of a sheet, or the productivity of a sheet is also included in this method. For a photograph use, a slightly bluish white substrate is preferred.

[0033] Simultaneous extrusion of a biaxially oriented sheet by the side of a crowning suitable for a direction of an emulsion, cooling, extension, and a heat setting can be performed by the technical field concerned by a publicly known manufacturing method of an extension sheet, for example, the flat sheet method, the bubble method, or the tubular method. The flat sheet method is the method of extruding a mixture from a slit die, cooling the extruded web by cooled flow casting drum lifting subsequently, and cooling a polymer component and a single or multiple epidermis ingredient of a core matrix of a sheet to a temperature lower than those glassification temperature. Next, biaxial stretching of the cooled sheet is carried out by high moreover elongating in the direction right-angled to mutual at a temperature lower than melting temperature from glass transition temperature of a matrix polymerization object. A sheet cooled [above-mentioned] may be extended to one way, and then may be extended in the second direction, or may be simultaneously extended in both directions. Heating a polymer to sufficient temperature to crystallize or anneal, after extending, to some extent, a sheet is restrained and a heat setting is carried out by making it not contract to both elongation directions.

[0034] although it indicated that it was preferred to have a micro void formation core and at least three layers which have an epidermis layer in an each side as for a composite sheet to a biaxially oriented sheet by the side of a crowning suitable for a direction of an emulsion -- the characteristic of a biaxially oriented sheet -- changing -- a layer of an addition which carries out ***** may be provided. An effect which changes with additional layers can also be attained. Such a layer makes a tint agent, a spray for preventing static electricity, or other void formation agents contain, and can produce a sheet which has the peculiar characteristic. A biaxially oriented sheet which has a surface layer by which an adhesive property or appearance over a base material and a photographic element has been improved can be manufactured. The biaxial-stretching extrusion can attain the special desirable characteristic of a kind which has extruded a majority of no less than ten layers by request.

[0035] A composite sheet to a biaxially oriented sheet by the side of a crowning suitable for a

direction of an emulsion, The characteristic of a sheet which includes a printability between flow casting and full extension after simultaneous extrusion and a stretching process is improved, a lot of coating which can be used in order to provide a vapor barrier, and to enable heat sealing of this composite sheet or to improve an adhesive property over a base material or a photosensitive layer -- a coat -- or it can process. This example is coating of a polyvinylidene chloride for obtaining coating and the heat-sealing characteristic of an acrylic resin for acquiring a printability. As other examples, flame treatment, plasma treatment, or corona discharge treatment which improves a printability or an adhesive property occurs.

[0036] Tensile strength of the sheet increases and it becomes easy to manufacture a sheet by providing at least one non-void formation epidermis on a micro void formation core. If it does in this way, the sheet can make width large and can make an extension rate higher than a time of making a void form in all the layers, and manufacturing. A manufacturing process will become still easier if simultaneous extrusion of these layers is carried out.

[0037] The structure of a desirable top biaxially oriented sheet of this invention where an exposed surface layer adjoins an image formation layer is as follows.

polyethylene exposed surface layer (blueing agent, redness agent, and fluorine polymer are contained) polypropylene layers (24% -- it anatase-type-TiO₂(ing) and) It is a micro void formative layer (density: 0.55g/[cm]³) polypropylene-layers (18% of anatase type TiO₂ and HALS are contained) polyethylene bottom layer of content polypropylene about a fluorescent brightener and light stabilizer (HALS) of hindered amine.

[0038] A suitable biaxial-stretching polymer sheet may be sufficient as a sheet of an opposite hand to an emulsion layer of a base paper. The above-mentioned sheet does not need to be, even if a micro void is formed. The same presentation as a sheet by the side of a crowning of a charge of a paper lining material may be sufficient as the above-mentioned sheet. A pars-basilaris-ossis-occipitalis biaxially oriented sheet is conveniently manufactured by extruding simultaneously a sheet which may contain many layers, continuing, and performing biaxial stretching. Such a biaxially oriented sheet is indicated by U.S. Pat. No. 4,764,425, for example.

[0039] As a thermoplastic polymer of a suitable class used for a core and an epidermis layer of a biaxially oriented sheet of a pars basilaris ossis occipitalis, Polyolefine, polyester, polyamide, polycarbonate, cellulose ester, Polystyrene, polyvinyl resin, polysulfone amide, polyether, There are polyimide, polyvinylidene fluoride, polyurethane, a polyphenylene sulfide, polytetrafluoroethylene, polyacetal, poly sulfonate, a polyester ionomer, and a polyolefine ionomer. A mixture of a copolymer and/or these polymers can also be used.

[0040] As suitable polyolefine for a core and an object for epidermis layers of a pars-basilaris-ossis-occipitalis biaxial-stretching polymer sheet, polypropylene, polyethylene, polymethylpentenes, and those mixtures exist. A polyolefin copolymer containing a copolymer with propylene, ethylene, hexane, a butene, octene, etc. is also useful. Since polypropylene has strength and a surface characteristic which are low cost and were excellent, it is preferred.

[0041] There are some which are manufactured from aliphatic series which has aromatic series which has 4-20 carbon atoms, aliphatic series, or alicyclic dicarboxylic acid and 2-24 carbon atoms as suitable polyester for the extension sheets of a pars basilaris ossis occipitalis, or alicyclic glycol. As an example of suitable dicarboxylic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, Naphthalene dicarboxylic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, fumaric acid, maleic acid, itaconic acid, 1, 4-cyclohexanedicarboxylic acid, SODIO sulfoisophtharate, and those mixtures exist. As an example of suitable glycols, ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, pentanediol, hexandiol, 1,4-cyclohexane dimethanol, a diethylene

glycol, other polyethylene glycols, and those mixtures exist. Such polyester is common knowledge in the technical field concerned, and can be manufactured by a method of a statement to a well-known method, for example, U.S. Pat. No. 2,465,319, and 2,901,466. Desirable polyester for continuation matrices, It is polyester which is chosen from terephthalic acid or naphthalene dicarboxylic acid and ethylene glycol, 1,4-butanediol, and 1,4-cyclohexane dimethanol and which has a repeating unit of at least one glycol origin. Although poly (ethylene terephthalate) can be reformed by a small amount of other monomers, it is especially preferred. There is liquid crystal copolyester manufactured by making suitable quantity of *****, such as stilbene dicarboxylic acid, contain as other suitable polyester. An example of such liquid crystal copolyester is copolyester currently indicated by U.S. Pat. No. 4,420,607, 4,459,402, and 4,468,510.

[0042]As useful polyamide, nylon 6 (polycaprolactam), Nylon 66 (polyhexamethylene AJIPO amide), and those mixtures exist. A copolymer of polyamide is also a polymer of a suitable continuous phase. An example of useful polycarbonate is bisphenol A-polycarbonate. As suitable cellulose ester to use it as a continuous phase polymer of a composite sheet, there is a cellulose nitrate, cellulose triacetate, diacetyl cellulose, acetic acid cellulose propionate, cellulose acetate butyrate and those mixtures, or a copolymer of those. As useful polyvinyl resin, polyvinyl chloride, poly (vinyl acetal), and those mixtures exist. A copolymer of polyvinyl resin can also be used.

[0043]A biaxially oriented sheet on the back side of a lamination substrate can be manufactured in a layer of a polymer presentation which can manufacture in one or more layers of the same polymer material, or is different. If different polymer materials are used in the case of a system of two or more layers, an additional layer is required, in order to promote adhesion between polymer materials of non-conformity and to keep a layer from in a biaxially oriented sheet fracturing in the last format of an image formation element during manufacture.

[0044]Simultaneous extrusion of a pars-basilaris-ossis-occipitalis biaxially oriented sheet, cooling, extension, and a heat setting can be carried out by the technical field concerned by a manufacturing method, for example, the flat sheet method, the bubble method, or the CHUBURA method of a publicly known extension sheet, etc. It cools promptly by whether a mixed material is extruded through a slit die, and flow casting drum lifting which it extruded [drum lifting] simultaneously, next had whether its it extruded and web extruded simultaneously cooled, and the flat sheet method cools a single or multiple polymer component of a sheet to a temperature lower than those solidification temperature. Biaxial stretching is performed by elongating the cooled sheet in the direction right-angled to mutual next at a temperature higher than a glass transition point of a polymer single or multiple [aforementioned]. It may elongate to one way, and then may elongate in the second direction, or the sheet may be simultaneously elongated in both directions. After elongating, this sheet performs a heat setting by heating to sufficient temperature for a polymer to crystallize to some extent, restraining so that a sheet may not contract to both elongation directions.

[0045]It is a measure of unevenness of the surface of a comparatively minute interval which is manufactured by the back side of photographic materials by casting polyethylene to a coarse cooling roller, surface roughness, i.e., Ra, of a pars-basilaris-ossis-occipitalis biaxially oriented sheet. Measured value of surface roughness is a measure of permissible maximum roughness expressed with a unit of mum using sign Ra. Ra of granularity of an average about a gestalt of unevenness on the back side of photographic materials of this invention is the value which carried out division process of the sum total of an absolute value of a difference with average

value of data of a place of each exception individual, and all the data by all the total numbers of a sampled place.

[0046] Usually melt extruding of the biaxially oriented polyolefin sheet by which normal use is carried out in wrapping industry is carried out, then it is extended by both directions (a lengthwise direction and a transverse direction), and the desired mechanical strength characteristic is given. Generally by a process of biaxial stretching, average surface roughness smaller than 0.23 micrometer arises. Although value is shown in the smooth surface in wrapping industry, using it as a back side layer of the photographic printing paper has restrictions. In order that a biaxially oriented sheet laminated by the back side of a base paper may guarantee an efficient transfer within a photograph finish device of various sorts currently purchased and installed all over the world, average surface roughness (Ra) must be larger than 0.30 micrometer. In a transfer within a photograph finish device, efficiency will become low if surface roughness is smaller than 0.30 micrometer. When a problem of a transfer will be caused within a photograph finishing device and the photographic materials will be rolled round by roll since the surface is too coarse if surface roughness is larger than 2.54 micrometers, it is begun to emboss a silver halide emulsion.

[0047] The structure of a desirable back side biaxially oriented sheet of this invention which has an epidermis layer in a pars basilaris ossis occipitalis of a photographic element is as follows.

[0048]

Coating of mixture styrene butadiene methacrylate with inner substance polypropylene core polypropylene and a terpolymer of ethylene-propylene-butylene

[0049] An additive can be added to a biaxial-stretching back side sheet, and a whiteness degree of these sheets can be improved. A publicly known method is contained in this method by the technical field concerned including adding a white pigment, for example, a titanium dioxide, barium sulfate, clay, or calcium carbonate. Adding other additive agents which improve a physical property or the ease of producing of a fluorescence agent which absorbs energy of a UV range, and in which most emits light of a blue area, or the above-mentioned sheet is also included in a described method.

[0050] In order to transport successfully the photographic printing paper which has a lamination biaxially oriented sheet which has desired surface roughness to an opposite hand of an image layer, it is preferred to provide antistatic coating on the maximum bottom layer. This antistatic coating contains a publicly known substance by the technical field concerned by which a coat is carried out to a photograph web material in order to reduce static electricity while transporting the photographic printing paper. Desirable surface resistivity in 50%RH of an antistatic coat is smaller than 10^{-12} ohm / **.

[0051] These biaxially oriented sheets improve the characteristic of a sheet including a printability, give a vapor barrier, and enable heat sealing of a sheet, or a rear stirrup of a process of simultaneous extrusion and extension by a lot of coating which can be used in order to improve an adhesive property to a base material or a photosensitive layer -- between flow casting and full extensions -- a coat -- or it can process. An example of this coating is coating of polyvinyl chloride for obtaining coating and the heat-sealing characteristic of an acrylic resin for acquiring a printability. As other examples, flame treatment, plasma treatment, or corona discharge treatment for improving a printability or an adhesive property occurs.

[0052] Photograph grade cellulose paper of this invention is preferred as a substrate which laminates a biaxially oriented polyolefin sheet. In the case of a photographing system of a silver halide, the suitable cellulose paper must not act on a photosensitive emulsion layer and mutual. The photograph grade cellulose paper used by this invention must be "smooth" so that it may

not bar seeing a picture. It is a measure of unevenness of the surface which sets a comparatively minute interval of cellulose paper and exists, surface roughness, i.e., Ra, of cellulose paper. Measured value of surface roughness is specific frequency, and is a measure of height of the greatest permissible granularity expressed with a unit of μm using sign Ra. In the case of smooth paper of this invention, it is a problem, surface roughness, i.e., orange peel, of long wavelength. It was found out by reducing orange peel granularity of paper that a picture is perceptually preferred. Since surface roughness of paper is measured about a gestalt of the surface with unevenness of paper of this invention using a probe 0.95 cm in diameter, the probe carries out the bridge of the details of all the minute granularity. Surface roughness of desirable long wavelength of paper is spatial frequency 20 cycle / mm – 180 cycles / mm, and is 0.13–0.44 micrometer. If surface roughness is larger than 0.44 micrometer, most improvements of image quality will not be found compared with the present photographic printing paper. Cellulose paper in which surface roughness is smaller than 0.13 micrometer is difficult to manufacture, and a high cost.

[0053]In the case of a gloss image, a substrate whose surface roughness is 0.30–0.95 micrometer in spatial frequency of 200 cycles / mm – 1300 cycles / mm is preferred. When surface roughness is smaller than 0.25 micrometer, it is difficult to manufacture the smooth surface using a cellulose fiber. When surface roughness exceeds 1.05 micrometers, there is almost no improvement exceeding the present art. Surface roughness of spatial frequency of 200 cycles / mm – 1300 cycles / mm can be measured by TAYLOR–HOBSON Surtronic3 which has a ball chip 2 micrometers in diameter. It is a unit of μm , output Ra, i.e., “average granularity”, from TAYLOR–HOBSON, and it is provided with a built-in cutoff filter which refuses all the sizes over 0.25 mm.

[0054]It turned out that sphere polymer beads by which the coat was carried out reduce surface roughness of cellulose paper in a paper sheet and on a paper sheet or a base paper with spatial frequency of 200 cycles / mm – 1300 cycles / mm. A plastic or polymer paints are non-[synthetic] film formation nature polymer used for paper coating. A typical plastic pigment may contain styrene, and although, a plastic pigment may be produced from arbitrary monomers of a $T_g > 50$ ** copolymer. It roughly divides and there is a plastic pigment of a kind. They are a hollow sphere and an inner substance bead. Paints are classified according to particle diameter, a presentation, and core thickness (in the case of hollow sphere paints). Generally, a plastic pigment is a sphere and a size distribution is dramatically uniform. Particles of various particle diameter can select based on a performance characteristic for which it is available and asks based on an end use.

[0055]If coating made from a plastic pigment is dried below glass transition temperature of the polymer, particles will still be globular forms and will act mainly as a light scattering agent. If heat and a pressure are put on thermoplastic paints, it will change and will become flat. The surface serves as gloss more smoothly and more. In a production maker of underwater polystyrene beads, DowChemical, Morton–Thiakol, and Rohm and Haas are contained.

[0056]Hollow sphere paints are preferred. It is because these hollow sphere paints reduce granularity of a base paper and give desired opacity to a paper base. Hollow sphere paints have the void with which air was filled, and it is distinguished from inner substance bead paints. Hollow sphere paints may be supplied as an emulsion. The inner core is filled with water in a dispersed matter. This water is bolted. That is, this water does not bar coating rheology. If coating dries, water of the inner core of paints will be diffused outside and it will leave behind a cavity with which air was got blocked. By a cavity with which this air was got blocked, a

boundary which increases opacity and which carries out light scattering further is made possible. Therefore, hollow sphere paints can be further contributed to opacity rather than inner substance bead paints. Hollow sphere paints containing a styrene acrylic copolymer are the most preferred. A styrene acrylic copolymer is because it turned out that it has the outstanding surface flow, when it exposes to heat and machinery shearing at the time of desiccation and a calendar at the time of formation. It also turns out that the styrene acrylic copolymer can attain the smoother surface at a lower pressure and temperature as compared with other polymer systems.

[0057]If hollow sphere paints are used, coating smoothness achievement can be carried out in a place of a lower temperature and/or a pressure. the ease of this finish feature is helpful for raising manufacture latitude in finish operation -- the present device performance extension -- it can carry out. It depends on the formula for quantity of hollow sphere paints needed. Hollow sphere paints can be used combining other paints (for example, clay), and it can use independently. When using combining other inorganic pigments, a ratio of hollow sphere paints becomes lower.

[0058]Before carrying out a calendar cliff, smoothness of a base paper is also improvable by adding a filler. a filler -- clay improves smoothness of a paper sheet after a calendering preferably. An expression of relations exists between the hydrous characteristic of clay, and smoothness of a base paper. Melanism acquired using a sheet filled up with clay relates to plate-like structure of clay particles. Because, melanism of cube structure, for example, the paper base filled up with paints of calcium carbonate, is not carried out at the time of a calendering. Usually, it is mixed with water and clay is added to pulp after that. A desirable quantity of clay is 5 to 35%. Most improvements of smoothness cannot be found below 2%. Above 40%, it is begun to receive uneven particle diameter of a distributed problem, for example, clay, etc. moreover -- since a clay filler reduces a modulus of a base paper above 40% -- image support -- the reduction of rigidity is caused preferably. An advantage of an addition of a clay filler is an improvement of opacity in comparison with a base paper which does not include a filler material. Since an improvement of opacity reduces a rear-face show-through at the time of seeing a picture, it is preferred. Since the uneconomical nature of polymer which coats smoothly is made to go in the direction made small, clay is preferred when asking for a low cost smooth paper base. Clay can also be used in a size coat in front of the last calendar cliff of a cellulose base paper. When clay size coating was carried out, an improvement of smoothness of a base paper was shown.

[0059]Desirable basis weight of smooth cellulose paper is $117.0 - 195.0 \text{ g/m}^2$. If basis weight is smaller than 117.0 g/m^2 , an image formation base material without rigidity required to transport within a photographic processing device and digital print hardware will generate. If basis weight is smaller than 117.0 g/m^2 , an image formation base material without rigidity required to obtain consumers' admission will generate. If basis weight exceeds 195.0 g/m^2 , although consumers appreciate the rigidity of an image formation base material, it is over rigid requirements for performing efficient photographic processing. For cellulose paper in which basis weight exceeds 195.0 g/m^2 , it cannot cut or problems, such as imperfect die cutting, are the usual problems. Desirable fiber length of a smooth paper of this invention is $0.35-0.55 \text{ mm}$. Fiber length is measured using FS-200 Fiber Length Analyser (Kajaani Automation Inc.). If fiber length is shorter than 0.30 mm , production will be difficult and, as a result, will become a high cost. Since a modulus of paper will generally increase if fiber length becomes short, the photographic printing paper in which it is very difficult for fiber length of paper shorter than 0.30 mm to pierce

within a photograph finishing device will be obtained. Fiber length of larger paper than 0.62 mm did not show an improvement of surface smooth nature.

[0060]Desirable density of smooth cellulose paper of this invention is 1.05–1.20g/cc. Sheet density smaller 1.05g /than cc does not provide the smooth surface which consumers like. If sheet density is larger than cc in 1.20g /, a calendering in which manufacture is difficult and expensive will be needed, and mechanical efficiency of a paper machine will be spoiled.

[0061]Since tough lengthwise direction / transverse direction modulus ratio of a base paper are the factors which control rigidity which balance of both curl and lengthwise directions, and transverse directions of an image formation element was able to take, it is important for quality of a biaxial-stretching image formation base material. Modulus ratios of desirable lengthwise direction/transverse direction of a base paper used for laminated support are 1.4–1.9. Since there is a tendency for a cellulose fiber to be located in a line mainly on a flow of pulp which comes out of a headbox of a paper machine, and a straight line when a modulus ratio is smaller than 1.4, manufacture is difficult. This flow is a flow of a lengthwise direction and is only slightly negated with a parameter of a Fourdrinier machine. If a modulus ratio is larger than 1.95, curl and a rigid desirable improvement will not be made to a lamination image formation base material.

[0062]Since the opacity of an image formation base material can improve by using TiO_2 for cellulose paper, smooth cellulose paper containing TiO_2 is preferred. Cellulose paper of this invention may make an additive known for the technical field concerned contain in order to improve quality which forms the picture. An anatase type or a rutile type may be sufficient as TiO_2 used. Examples of TiO_2 by which adding on cellulose paper is permitted are R101 rutile-type TiO_2 of Dupont Chemical Co., and R104 rutile-type TiO_2 of Dupont Chemical Co. In order to improve a photograph response, can also use others and paints for this invention and their paints, such as talc, kaolin, CaCO_3 , BaSO_4 , ZnO , TiO_2 , ZnS , and MgCO_3 , are useful. It can be independent or can be used combining TiO_2 .

[0063]When using combining a biaxial-stretching polymer sheet, smooth cellulose paper which does not contain baked strength resin and wet strength resin substantially is preferred. It is because cost of cellulose paper will fall and manufacturing efficiency will be improved, if baked strength resin and wet strength resin are removed. Baked strength resin and wet strength resin are usually added to the cellulose photographic printing paper, and intensity of dryness and intensity of a damp or wet condition at the time of photographic paper being developed in wet process drugs at the time of photograph finish of a consumer picture are given. In this invention, baked strength resin and wet strength resin are not needed any longer. It is because intensity of this image formation base material is the result of having laminated a high intensity biaxial-stretching polymer sheet at a crowning and a pars basilaris ossis occipitalis of cellulose paper.

[0064]Since paper of the picture class is provided, pulp known for the technical field concerned can use it by this invention. Maintaining strength, since bleached hard wood chemicals kraft pulp provides a luminosity, the outstanding start surface (starting surface), and outstanding conditions, it is preferred. Generally, textiles of hard wood are far shorter by about 1:3 ratio than by a softwood. Pulp whose luminosity at 457 nm is smaller than 90% is preferred. Pulp with a larger luminosity than 90% is usually used for an image formation base material. It is because consumers generally like appearance of white paper. Cellulose paper whose luminosity at 457 nm is smaller than 90% is preferred. A whiteness degree of an image formation base material is because it is improvable by laminating a micro void formation biaxially oriented sheet on

cellulose paper of this invention. Since quantity of a required bleach can be reduced if a luminosity of pulp is reduced, cost of pulp falls and load of a bleach to environment falls.

[0065] Smooth cellulose paper of this invention can be manufactured with a standard continuation Fourdrinier machine. In order to manufacture cellulose paper of this invention and to obtain outstanding conditions, it is necessary to carry out beating of the paper fiber highly. This is attained by this invention as follows. Namely, make wood fibers suspended underwater and the textiles are contacted in a series of disk beating mixers and conical beating mixers, deployment of textiles by disk beating -- 44 to 66 kW hrs/a metric ton -- all -- a ratio -- with net beating electric power (total specific net refining power), [carry out and] subsequently, cutting by a conical mixer -- 55 to 88 kW hrs/a metric ton -- all -- a ratio -- with net beating electric power, [carry out and] said underwater textiles -- a porous member -- reliance -- it being made to dry between a press and felt and this paper except for water, This paper is dried between cans, and a sizing compound is added to said paper, it dries between drying cans which heated said paper with a steam, a steam is sprinkled on said paper, and it can attain by making said paper pass a calendering roll. a desirable ratio of cutting -- net beating electric power (SNRP) is 66 to 77 kW hrs/a metric ton. If SNRP is lower than 66 kW hrs/a metric ton, a fall of fiber length will become insufficient and the low surface of smooth nature will be brought about. If SNRP is larger than 77 kW hrs/a metric ton, from a long network, a pulp slurry in which it is difficult to be able to lend will generate after the above-mentioned disk beating. a ratio -- the : (electric power KW-no-load KW added to refiner) / consistency %x rate-of-flow L/mx0.907 metric-ton/t by which net beating electric power is calculated with a following formula

[0066] In order to manufacture cellulose paper which has sufficient smooth nature, it is desirable to carry out re-humidity of the surface of paper in front of the last calendar cliff. When a cellulose fiber was again wet before the last hot calendering, it turned out that orange peel granularity of this paper is improved. Paper with high water content manufactured with a paper machine contains water added by re-humid operation, and a calendar is far carried out easily from the paper with same water content. The irreversibility of water absorption according [this] to cellulose is the cause. However, if the calendar cliff of the paper of high water content is carried out, a roll glow will be started, and the transparent state where it is obtained from textiles is crushed by contact between textiles. Since the crushed field has little catoptric light and it looks dark, for an image formation use like a substrate for color photographic paper, it is in a state which is not desirable. A problem of a roll glow is avoidable, holding an advantage of a calendar cliff for a flood by adding moisture on the surface of paper, after drying paper by machine. Adding a part for the surface water of aggregate, before carrying out a calendar cliff by machine has not aimed at making textiles inside paper flexible for the purpose of making surface textiles flexible. Paper by which the calendar cliff was carried out with high surface water content shows general still higher strength, density, gloss, and processing-proof medicine nature, all of these things are desirable for an image formation base material, and it is shown that it is perceptually more desirable than a substrate of the photographic printing paper of conventional technology.

[0067] There are some methods of carrying out humidity of the surface of paper. Two methods of adding water in aerosol mist by machinery roller or an electrostatic field are known for the technical field concerned. An above-mentioned method needs holding time for water to permeate a surface layer of paper and make it become uniform in an upper surface layer of paper, therefore the length of a web is required for it. So, such an above-mentioned system is difficult to amend moisture, without paper's distorting, being stained with a stigma, and swelling.

A desirable method of carrying out re-humidity of the surface layer of paper, before performing the last calendar cliff is a method by using the steam foil (foil). Saturated steam in the controlled atmosphere is used for steam foil, it makes a steam permeate a surface layer of paper, and is made to condense. In order for steam foil to heat and carry out humidity of the paper of this invention in front of pressure nip of a calendar cliff roll, before carrying out a calendar cliff, gloss and smooth nature are improved considerably. An example of a commercial system which can perform steam humidity by which a surface layer of cellulose paper was controlled is "Fluidex System" which Pagendarm Corp. manufactures.

[0068]Desirable water content of smooth cellulose paper after sprinkling a steam and covering a calendar is seven to 9 mass %. Since many textiles are needed by reaching the last basis weight when a level of moisture is lower than 7 mass %, a manufacturing cost becomes still higher. If a level of moisture is more expensive than 10%, a surface layer of paper will begin to deteriorate. After carrying out re-humidity of the surface of paper with steam foil, a calendar cliff is carried out before rolling round the paper. Desirable temperature of a calendaring roll is 76 ** – 88 **. It becomes the surface which was inferior when temperature was lower than said range. Since a temperature higher than said range does not improve the surface of paper and needs more energies, it is unnecessary.

[0069]Literature of The Technical Association of the Pulp and Paper Industry, A MD/CD modulus ratio predicted manufacturing efficiency of a conversion process, and optimization of flexural rigidity, and has suggested supervising "draw (draw)", and a jet / "wire" ratio. MSA (the main intensity angle: major strength angle) of a paper web and a biaxial-stretching polymer sheet is defined as a lengthwise direction of a direction a modulus of a paper web or a biaxially oriented sheet indicates the maximum to be, and an angle to make. For example, a modulus of a direction which corresponds with a lengthwise direction is the maximum. A direction a biaxial-stretching polymer sheet whose MSA is 10 degrees indicates the maximum modulus to be is making 10 degrees to a lengthwise direction. Literature of The Technical Association of the Pulp and Paper Industry, MSA over 3 degrees or –3 degrees +Stack Lean (stacklean)", It has suggested that a difference of dimensional stability and hygroscopic-surface-moisture expansion (hygroexpansion) predicts the mistake registration (mis registration), the edge (baggy edge) which faded, and LB at the time of printing of a cause. It is shown that MSA over 5 degrees has a poor tune of a paper-making headbox.

[0070]The rigidity of a flat surface of a sheet can be obtained from a Loyentzen& Wettre TSO gauge. This device can also presume the main intensity angle (MSA) by using a sound wave it runs towards being able to draw a rigid polar plot and differing inside of a sample. Repeated analysis of the sample is conducted by a pattern of MD or CD, and it can draw a profile of MD/CD, and the range of change of MSA.

[0071]a group cut by giving an angle to MD when there was no TSO gauge -- a tensile test can be done about a sample and a polarity value can be acquired. In order to acquire a gestalt of a proper curve certainly, it is necessary to extract many samples. Polar intensity of material can be modeled by following Von Mises's multi-mode distribution formula.

[0072]

[Equation 2]

$$f(A, K, \Theta, \mu) := \frac{A}{\pi \cdot J_0(K)} \cdot e^{K \cos(\Theta - \mu)^2}$$

The size of an ellipsoid is used for measuring by the parameter A, and it K, It is a profile

coefficient used for JO (K) paragraph which are the 1st sort (first kind) and the 0th Bessel function (zero order), theta is an angle polar intensity is indicated to be, and mu is MSA (major axis offset angle), i.e., a principal-axis offset angle.

[0073]A reading of an elastic modulus or data of flexural rigidity may be sufficient as data of polar rigidity [layered product / which was assembled]. The flexural rigidity of a sheet can be measured using LORENTZEN & WETTRE STIFFNESS TESTER and MODEL 16D. An output from this device is power (milli Newton) which needs length at 20 mm to bend an end where a sample clamped by a 38.1-mm-wide cantilever is not clamped from a no-load position to an angle of 15 degrees. A suitable rigid general range for photoprints is 120 to 300 milli Newton. Rigidity needs to be larger than at least 120 milli Newton. It is because that image formation base material will begin to lose commercial value if lower than this figure. Image support whose rigidity is lower than 120 milli Newton raises under a transfer and jam which is not desirable within a photograph finish device or an ink jet printer, and is difficult to transport. Since coefficient-of-friction x flexural strength is too high in a base material with larger MD rigidity than 280 milli Newton, required power is too large and the surroundings of many metal guides cannot be made to transport a print.

[0074]In order to manage curl of smooth photograph grade cellulose paper to fitness more, it is useful to replace a low flow casting polyethylene layer of strength with a biaxially oriented film of high strength. A plastic sheet of high intensity is manufactured by carrying out biaxial stretching of the thick (1025 micrometers) polyolefine which was extruded simultaneously and was usually cast. In the case of an extension polypropylene pin, this sheet is called OPP. 5x extension of a sheet of a biaxial-stretching polymer is done in MD directions, and, subsequently to a CD direction, as for 8x extension, it is made general. The final main strength property is on CD and a straight line, and is 1.8 times the intensity of MD. It may separate from not less than 10 degrees of MSA(s) of a biaxially oriented sheet from an exact CD direction. A biaxially oriented sheet which separated from not less than 10 degrees from an exact CD direction does not become a problem to most purposes. Not less than 10-degree MSA is considered that extension of a CD direction of a polymer and performing extension to MD directions subsequently are related.

[0075]In order to make curl of an image formation support material into the minimum in the case of a lamination image formation support material, it is already found out that the elastic modulus of a high intensity biaxial-stretching polymer sheet must be a size of the same order as a cellulose paper base. Therefore, a biaxially oriented sheet of a high modulus is superior to a weak polyethylene layer by which a coat is carried out to a support material of conventional technology. To a cellulose paper base, the main intensity axis of a biaxially oriented sheet must be a **** perpendicular, and the reason, It is also found out that it is because combination of a biaxially oriented sheet pasted up on a cellulose paper base can be chosen and flexural rigidity can be acquired about combination with equal MD directions and CD direction. If the flexural rigidity of MD directions and a CD direction is equal, it is already found out that there is a tendency for curl of a picture to become the minimum.

[0076]In the case of a lamination image formation base material, it turns out that a state where strength of MD directions and a CD direction is equal is not enough to hold in itself the curling characteristic that laminated material is the optimal. It is manufactured by laminating a biaxially oriented sheet on cellulose paper, and it turns out that an image formation base material with which MD directions and a CD direction have the flexural rigidity of equal combination has "slanting curl" whose axis of a cylindrical shape of a curve is the curl which is making an angle

between CD and MD. By the slanting curl known also as "spiral torsion (twist warp)", a photoprint becomes what has not desirable appearance. It is because slanting curl will make a size of the whole in which the edge is raised the maximum if curl takes place a sample along a line of the greatest photograph length on a table. In a consciousness examination, consumers showed that even small curl disliked slanting curl. As for a TSO angle of a base paper of this invention, -5 degree-5 degree is preferred. It is because it turned out that spiral torsion of a picture can approve perceptually that TSO is this range.

[0077]When using a smooth cellulose fiber base paper combining a high intensity biaxially oriented sheet, it is preferred to extrude and laminate a micro void formation composite sheet to a base paper using polyolefin resin. Extrusion lamination is carried out by applying and piling up adhesives among them, then pressing a biaxially oriented sheet and a base paper of this invention by nips between two rollers etc. Said adhesives may be applied to a biaxially oriented sheet or a base paper before putting these into nip. With a desirable gestalt, adhesives are simultaneously applied to a biaxially oriented sheet and a base paper, and are put into nip. The adhesives should just be a suitable material which does not carry out a harmful operation to a photographic element. A desirable material is polyethylene fused when it puts in between paper and a biaxially oriented sheet and is able to put in nip.

[0078]In order to make curl of laminated support obtained into the minimum, it is desirable among a laminating process to maintain control of tension of a single or multiple biaxially oriented sheet. A thing in a use (>50%RH) and low humidity in high humidity for which a film is laminated at both a right face and a rear face for a use (<20%RH) to turn, and curl is maintained to the minimum is desirable. It is desirable among a laminating process to laminate a top sheet to a right face of paper. Generally, it is [right face / of paper] smoother than the wire side in the surface. If a top sheet is laminated to a right face of paper, a picture which has the gloss which was generally excellent in the wire side of paper rather than having laminated a top sheet will be acquired.

[0079]In another mode of this invention, in order that a smooth base paper of this invention may protect the cellulose paper among picture development, melting flow casting extrusion lamination of the water-resistant layer of at least one polyolefine is carried out. As for reflection supporting of this invention, it is preferred to have a resin layer containing hindered amine of a stabilizing amount extruded at the crowning side of a base of an image formation layer. Light stabilizer (HALS) of hindered amine originates in 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine. This hindered amine should be added by about 0.01 to 5 mass % of said resin layer to a polymer layer in order to give tolerance over polymer degradation when exposed to UV light. A desirable quantity is about 0.05 to 3 mass %. With this quantity, the stability of an outstanding polymer and tolerance over a crack development and yellowing are provided, holding cost of hindered amine to the minimum. An example of suitable hindered amine whose molecular weight is smaller than 2300, A screw. (2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidiny) sebacate; -- bis(1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidiny)sebacate; -- bis(1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidiny)2-n-butyl-. (3,5-di-tert-butyl-hydroxybenzyl) malonate; -- 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl 1,3,8 - doria -- ZASUPI roll (4,5) decane-2,4-dione; -- tetra (2, 2, and 6.) 6-tetramethyl 4-piperidiny 1, 2, and 3 and 4-butanetetra-carboxylate; 1 -(2-) [3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl propionyloxy] Ethyl-4-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl propionyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine; It is a 1,1'-(1,2-ethanediyl) screw (3, 3, 5, and 5-tetramethyl 2-piperazinone), Desirable hindered amine is 1,3,5-triazine 2,4,6-triamine, N, and N". - [1,2-ethanediyl screw [[[4,6-screw (butyl(1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidiny) amino]]

-1,3,5-triazine 2-yl] Imino] -3, 1 propanediyl]]- Screw [It is a N',N''-dibutyl- N',N''-screw (1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidiny] (this calls it compound A). Since an adhesive property over paper of a polymer is excellent if this and a mixture of a polymer are extruded on an image formed paper, and a crack development of an image forming system and long-term stability to yellowing are improved, compound A is preferred.

[0080]As a suitable polymer for said resin layer, polyethylene, polypropylene, a polymethylpentene, polystyrene, polybutylenes, and those mixtures exist. A copolymer of polyolefine containing copolymers, such as polyethylene, propylene and ethylene, for example, a hexene, a butene, and octene, is also useful. Polyethylene is a low price, and since it has the desirable coating characteristic, it is the most preferred. It is a mixture of high density polyethylene, low density polyethylene, linear low density polyethylene, and polyethyne which can be used as polyethylene. There is polyester manufactured as other suitable polymers from aromatic series which has 4-20 carbon atoms, aliphatic series or alicyclic dicarboxylic acid, and aliphatic series which has 2-24 carbon atoms or alicyclic glycol. As an example of suitable dicarboxylic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, Naphthalene dicarboxylic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, fumaric acid, maleic acid, itaconic acid, 1, 4-cyclohexanedicarboxylic acid, SODIO sulfoisophtharate, and those mixtures exist. As an example of suitable glycol, there are ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, pentanediol, hexandiol, 1,4-cyclohexane dimethanol, a diethylene glycol, and other polyethylene glycols and those mixtures. Other polymers Terephthalic acid or naphthalene dicarboxylic acid, and ethylene glycol, . Have a repeating unit of at least one glycol origin chosen from 1,4-butanediol and 1,4-cyclohexane dimethanol. It is matrix polyester, such as poly (ethylene terephthalate), and refining of these polymers may be carried out by a small amount of other monomers. There is liquid crystal copolyester manufactured by making a suitable quantity of *****, such as stilbene dicarboxylic acid, contain as other suitable polyester. An example of such liquid crystal copolyester is indicated by U.S. Pat. No. 4,420,607, 4,459,402, and 4,468,510. As useful polyamide, nylon 6 (trademark), Nylon 66 (trademark), and those mixtures exist. A copolymer of polyamide is also a suitable continuous phase polymer. An example of useful polycarbonate is bisphenol A-polycarbonate. As suitable cellulose ester to use it as a continuous phase polymer of a composite sheet, there are a cellulose nitrate, cellulose triacetate, diacetyl cellulose, acetic acid cellulose propionate, cellulose acetate butyrate, those mixtures, and a copolymer. As useful polyvinyl resin, polyvinyl chloride, poly (vinyl acetal), and those mixtures exist. A copolymer of polyvinyl resin can also be used.

[0081]A suitable white pigment for said polyolefin layer may be mixed. As these white pigments, a zinc oxide, zinc sulfide, a zirconium dioxide, lead white, lead sulfate, a lead chloride, lead aluminate, lead phthalate, antimonous oxide, the bismuth white:tin oxide, manganese white, tungsten whites, and those combination exist, for example. Desirable paints are titanium dioxides. It is because the refractive index is high, so the optical characteristic excellent in an appropriate price is given. These paints are used with a gestalt distributed conveniently in polyolefine. Desirable paints are anatase type titanium dioxides. The most desirable paints are rutile titanium dioxides. It is because it has the refractive index greatest at low cost. A charge diameter of an average face of rutile type TiO_2 has most preferred within the limits of 0.1-0.26 micrometer. For it, the above-mentioned paints smaller than 0.1 micrometer whose yellow is too powerful are not opaque enough, when distributing a polymer to use the above-mentioned larger paints than 0.26 micrometer for an image formation element. Preferably, a white pigment should be used to total mass of polyolefine coating within the limits of about 10 - about 50 mass %. If

TiO₂ is lower than 10%, an image forming system is not opaque enough, and the optical characteristic is inferior in it. A polymer mixture cannot be manufactured if TiO₂ exceeds 50%. The surface of the TiO₂ An inorganic compound, for example, aluminium hydroxide, Silica containing alumina, a fluorine compound, or fluoride ion containing a fluorine compound or fluoride ion, An organic processing agent silica (it is indicated to U.S. Pat. No. 4,781,761 like), phosphates and a zinc oxide which were reformed by hydroxylation silicon, a silica dioxide, boron oxide, and the boria (boria), ZrO₂, etc. for example, It can process in polyhydric alcohol, multivalent amine, metal soap, titanate acid alkyl, a polysiloxane, Silang, etc. It can be used a TiO₂ processing agent of an organic matter and an inorganic substance being able to be independent, or combining it. In the case of an inorganic processing agent, 0.2 to 2.0% of its within the limits is preferred to mass of a titanium dioxide, and quantity of the above-mentioned finishing agent has 0.1 to 1% of preferred within the limits, when it is an organic processing agent. By processing of these levels, in a polymer, enough, it distributes and TiO₂ does not bar manufacture of an image formation base material.

[0082]Light stabilizer and the above-mentioned TiO₂ of a polymer and hindered amine are mutually mixed under existence of a dispersing agent. An example of a dispersing agent Metal salt, for example, pulmitic acid sodium, of higher fatty acid, Sodium stearate, pulmitic acid calcium, sodium laurate, calcium stearate, aluminum stearate, magnesium stearate, an octylic acid zirconium, zinc stearate, etc. are a higher fatty acid group and high-class aliphatic series amide. A desirable dispersing agent is sodium stearate and the most desirable dispersing agent is zinc stearate. These dispersing agents give a whiteness degree both excelled [whiteness degree] in a resin coating layer.

[0083]In the case of a photograph use, a slightly bluish white substrate is preferred. As for many layers of waterproof resin coating, it is preferred to contain colorant, such as paints of a blueing agent and magenta, or red. As an available blueing agent, ultra marine blue known, cobalt blue, oxide cobalt phosphate, quinacridone pigments, and those mixtures usually exist. Colorant of available red or a magenta color is Quinacridone and Ultramarine.

[0084]Said resin may absorb energy of a UV range and may contain a fluorescence agent in which most emits light of a blue area. Either of the fluorescent brighteners stated to a U.S. Pat. No. 3,260,715 specification or its combination is useful.

[0085]An antioxidant single [said resin] or multiple may be contained, and if it is considered as the antioxidant, there is independent or a primary antioxidant of hindered phenol used combining a secondary-acids-ized waterproof agent. As an example of a primary antioxidant of hindered phenol, it is pen TAERI trityl tetrakis. [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] (For example, Irganox 1010); -- octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate (for example, it is called Irganox 1076 and compound B); -- the benzenepropanoic acid 3,5-bis(1,1-dimethyl)-4-hydroxy- 2 [3 -

[3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl-1-oxo propylhydrazide (for example, IrganoxMD1024); 2,2'-thiodiethylenescrew [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] (For example, Irganox 1035) Although there is;1,3,5-trimethyl 2,4,6-Tori (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene (for example, Irganox 1330), it is not limited to these examples. There are organic alkyl phosphite and aryl phosphite as a secondary-acids-ized inhibitor, triphenyl phosphite (for example, Irgastab TPP); -- Tori (n-propylphenyl-phosphite) (for example, Irgastab SN-55); -- there are examples, such as 2,4-bis(1 and 1-dimethylphenyl)phosphite (for example, Irgafos 168).

[0086]A continuous mixer or a Banbury mixer is used for light stabilizer, TiO₂, colorant, a

slipping agent, a fluorescent brightener, and an antioxidant of hindered amine, and they are separately mixed with a polymer or a polymer. Generally a concentrate of an additive is manufactured with a gestalt of a pellet. Concentration of rutile type paints is 20 to 80 mass [of said masterbatch] %. Next, this masterbatch is used with resin and diluted suitably.

[0087]In order to manufacture waterproof resin coating by this invention, the hot melt coat of the pellet containing said paints and other additive agents is carried out on a base material under run of paper or a synthetic paper. When required, before the pellet performs hot melt coating, it is diluted with a polymer. When carrying out the coat of the monolayer, the resin layer is formed by lamination. A die may not be limited to a thing special type, but any of T-slot die or the usual dies, such as a coat hanger die, may be sufficient as it. Temperature of an outlet orifice at the time of performing heat melting extrusion of waterproof resin is within the limits of 260–350 °C (500–660 degrees F). Before carrying out the coat of the base material by resin, it may be processed by activation methods, such as corona discharge, a flame, ozone, plasma, or glow discharge.

[0088]It is preferred to apply at least two melt extruding polymer layers to the crowning [of tough paper] or pars-basilaris-occipitalis side. Two or more layers of a different polymer are preferred, and the system can improve a whiteness degree of a picture by using these layers, and arranging and using a polymer of a low price next to a base paper, using a white pigment of high mass %. A desirable method of performing melt extruding of two or more layers is the melt extruding from a slit die. Simultaneous extrusion is the method of installing two or more sets of extrusion machines, and carrying out pumping of the melt polymerization object simultaneously, making it breathe out through a die, and moreover carrying out a separate layer simultaneously. Generally this method is attained using the multi-manifold feed block (multimanifold feedblock). while this feed block separates and holds a contained layer to an entrance of a die -- a thermal polymer -- collecting -- ***** is carried out, that die breathes out said separate layer between a sheet and paper, and it is boiled also in them and it pastes it up. Simultaneous extrusion lamination is carried out by applying a binding material for a biaxially oriented sheet and paper between them in piles, then generally, pressing them, for example by nip between two rollers.

[0089]Thickness of a resin layer applied to a side which forms a picture of a base paper of reflection supporting used by this invention is within the limits of 5–100 micrometers preferably, and is within the limits of 10–50 micrometers most preferably.

[0090]Thickness of a resin layer applied to an image formation element and an opposite hand of a base paper is within the limits of 5–100 micrometers preferably, and is within the limits of 10–50 micrometers more preferably. The surface of waterproof resin coating by the side of image formation is a glossy surface, a particle side, a silky surface, granular structure, or a mat side. The surface of water proof coating on the back side by which a coat is not carried out in an image formation element is a glossy surface, a particle side, a silky surface, or a mat side. The desirable water proof surface of a rear face of an image formation element and an opposite hand is mat.

[0091]Since a melt extruding layer of polyester applied to a base paper gives mechanical toughness and tear resistance compared with common melt extruding polyethylene, it is preferred. Since mass % of a white pigment contained in polyester can be intentionally increased compared with mass % of a white pigment in polyolefine and a whiteness degree of a polyester melt extruding image formation support material is improved, a melt extruding layer of polyester is still more preferred. Such a polyester melt extruding layer is used that it is publicly known and

widely, and is manufactured from the polyester of the amount of polymers generally manufactured by condensing divalent alcohol, 2 base saturated fatty acid, or its derivative.

[0092] Suitable divalent alcohols used for manufacturing such polyester, It is the glycol which it is publicly known at the technical field concerned, and the hydroxyl is in a carbon atom of an end, and has 2-12 carbon atoms, For example, there are ethylene glycol, propylene glycol, a trimethylene glycol, hexamethylene glycol, decamethyleneglycol, dodecamethyleneglycol, 1,4-cyclohexane, dimethanol, etc.

[0093] As useful and suitable dibasic acid to manufacture polyester, there are what has 2-16 carbon atoms, for example, adipic acid, sebacic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, etc. Alkyl ester of the above acid can also be used. A manufacturing method of the polyester manufactured from other alcohols, acids, and them and these polyester is indicated by U.S. Pat. No. 2,720,503 and 2,901,466 (by quoting, it is considered as the contents of this specification). Polyethylene terephthalate is preferred.

[0094] It is preferred to carry out melt extruding lamination of the polyester layer at a base paper. As for thickness of the polyester layer, 5-100 micrometers is preferred. if thickness is smaller than 4 micrometers -- the polyester layer -- the wet picture developing--negatives method -- as -- escaping -- a thing -- being required -- a waterproofing property -- not being reliable -- becoming -- beginning . When thickness exceeds 110 micrometers, the melt extruding polyester layer becomes weak, and shows a crack which is not desirable to the image layer bottom.

[0095] A term "image formation element" means material which can be used for a base material as an image formation base material for transferring a picture not only by a base material of a picture of a silver halide but by methods, such as ink jet printing or thermal coloring matter transfer, when using it by this application. A term "photographic element" means material which uses a sensitization silver halide for building a picture, when using it by this application. A thermal dye image receiving layer of a receiving element of this invention comprises polycarbonate, polyurethane, polyester, polyvinyl chloride, poly (styrene --**-- acrylonitrile), poly (caprolactone), or those mixtures, for example. The dye image receiving layer should just exist in an effective quantity for purpose achievement. Generally, a good result was obtained by concentration of about 1 - about 10g[/m] ². For example, the coat of the overcoat layer may be further carried out on the above-mentioned coloring matter receiving layer as indicated to U.S. Pat. No. 4,775,657 of Harrison and others.

[0096] A coloring matter donor element used with a coloring matter receiving element of this invention is usually provided with a base material which has a coloring matter contained layer. If coloring matter can be transferred to a coloring matter receiving layer in an operation of heat, it can be used for a coloring matter donor used in this invention. A good result was especially obtained with coloring matter which can be sublimated. A coloring matter donor who can use for using it for this invention is indicated, for example to U.S. Pat. No. 4,916,112, 4,927,803, and 5,023,228.

[0097] As mentioned above, a coloring matter donor element is used in order to build a coloring matter transfer picture. Such a method is a method including picture Mr. heating a coloring matter donor element, transferring a dye image to a coloring matter receiving element as mentioned above subsequently, and making a coloring matter transfer picture form.

[0098] A coloring matter donor element which contains the Polly (ethylene terephthalate) base material with which the coat of a cyan color, a magenta color, and the continuation repetition field of coloring matter of yellow was carried out in a desirable mode of a thermal coloring

matter transfer printing method is used, And a coloring matter transfer step is performed in order about each color, and a coloring matter transfer picture of three colors is obtained. When this process is performed only in one color, of course, a monochrome coloring matter transfer picture is obtained.

[0099]A thermal print head which can be used for transferring coloring matter from a coloring matter donor element to a receiving layer of this invention is marketed. For example, Fujitsu Thermal Head (FTP-040 MCS 001), TDK Thermal Head F415HH7-1089, or Rohm Thermal Head KE2008-F3 can be used. the [other publicly known energy source / for performing thermal coloring matter transfer /, for example, the British patent, / or] -- laser etc. which are indicated in a 2,083,726A item can be used.

[0100]a thermal coloring matter transfer assembly of this invention -- (a) coloring matter donor element and (b) -- it has the above coloring matter receiving elements, the coloring matter receiving element is piled up on a coloring matter donor element, and a pigment layer of a donor element touches a dye image receiving layer of a receiving element.

[0101]The above-mentioned assembly is formed 3 times during the period to acquire a picture of three colors, when heat is applied by a thermal print head. The element is stripped after the first coloring matter is transferred. Next, alignment of the donor element (or other fields of a donor element which has a different coloring matter field) of the second coloring matter is carried out to the coloring matter receiving element, and, subsequently the process is repeated. A tertiary color is obtained by the same method.

[0102]Each step of an electrostatic recording method, a xerography, and these methods is enough indicated in detail in many books and publications. These methods build an electrostatic picture, transfer arbitrarily a developed image obtained by developing the picture by an electrified coloring particle (toner) to a secondary base, and contain a basic step which fixes the picture subsequently to a base. It is only an example of these modification for there to be modification of a large number in these methods and basic steps, and to use liquid toner instead of being a dry toner.

[0103]Production of an electrostatic picture of the first basic step can be attained by various kinds of methods. The electro photography copying method uses imagewise photodischarge by an analog of a uniformly electrified photo conductor, or digital exposure. A system which re-electrification which may be a single youth system or was based on selenium or organic photoreceptor is possible, and can form a picture again may be sufficient as the photo conductor.

[0104]Imagewise photodischarge by an analog of a uniformly electrified photo conductor or digital exposure is used for one gestalt of a xerography. A system which re-electrification which may be a single youth system or was based on selenium or organic photoreceptor is possible, and can form a picture again may be sufficient as the photo conductor. In one gestalt of an electrophotography process, a photosensitive element forms a field where image formation is mainly carried out and conductivity differs. Electrostatic electrification is carried out uniformly and an electrostatic image is formed by difference discharge of a field by which image formation was carried out next. After one image formation exposure, since electrification and development are made repeatedly, these elements are called electrostatic recording or zero printing master.

[0105]An electrostatic picture is built with another electrostatic recording method with ionography. A latent image arises on paper of a medium (an electric charge is held) of a dielectric, or a film. The cross direction of the selected metal styluses or said medium is

crossed, an interval is written in from a sequence of a stylus set and arranged, voltage is impressed to nib, and a dielectric breakdown of air between said selected stylus and a medium is made to cause. Ion arises and this forms a latent image on a medium.

[0106]However an electrostatic picture may be generated, it will be developed by particle toner of a reverse electric charge. When developing negatives with liquid toner, the liquefied developer is directly contacted to an electrostatic picture. A flowing fluid is usually used so that sufficient particle toner can be certainly used for development. An electric field produced with an electrostatic picture moves a charged particle currently suspended in a nonconducting fluid by electrophoresis. An electric charge of an electrostatic latent image is neutralized by conversely electrified particles. Theory and physics of electrophoresis deployment by liquid toner are enough indicated in many books and publications.

[0107]When using photoreceptor or an electrographic master which can form a picture again, a mixing-colors picture (toned image) is transferred by paper (or other bases). Paper is the polarity chosen in order to make paper transfer particle toner, and static electricity electrification is carried out. Finally, a mixing-colors picture is fixed to paper. In the case of a self-fixed toner, a residual liquid object is removed from paper by air-drying or heating. If a solvent is evaporated, these toners will form a tunic combined with paper. In the case of a thermofusion nature toner, a thermoplastic polymer is used as a part of particles. When it heats, a toner is fixed to paper while a residual liquid object is removed.

[0108]It can apply by publicly known methods, such as solvent coating or melt extruding coating, a coloring matter receiving layer, i.e., DRL, for ink jet image formation. The coat of 0.1–10 micrometers of the above DRL is preferably carried out on tangent line by thickness within the limits of 0.5–5 micrometers. There is publicly known combination of a large number useful as a coloring matter receiving layer. The main requirements are that DRL is ink and conformity which form a picture so that a desirable color gamut and the depth of shade may be obtained. If a drop of ink passes DRL, coloring matter is held in DRL, or mordanting processing is carried out within DRL, and on the other hand, a solvent of ink will pass DRL freely and will be promptly absorbed by tangent line. The coat of the compound of DRL is preferably carried out from water, and it shows sufficient adhesive property to tangent line, and can control surface gloss easily.

[0109]For example, U.S. Pat. No. 4,879,166, Misuda and others, 5,264,275, 5,104,730, 4,879,166, and the Japan patent No. 1,095,091, In 2,276,671, 2,276,670, 4,267,180, 5,024,335, and 5,016,517 each specification, A DRL compound of a water base containing a mixture of pseudo--boehmite (pseudo-boehmite) and specific water soluble resin is indicated. In U.S. Pat. No. 4,903,040, 4,930,041, 5,084,338, 5,126,194, 5,126,195, and a 5,147,717 specification Light, A DRL compound of a water base which contains a mixture of vinyl-pyrrolidone polymers and specific water dispersibility, and/or water soluble polyester with other polymers and additives is indicated. In U.S. Pat. No. 4,857,386 and 5,102,727, Butters and others is indicating an ink absorption resin layer containing a mixture of vinyl-pyrrolidone polymers, an acrylic, or methacrylic polymers. In U.S. Pat. No. 5,194,317, Sato and others is indicating a DRL compound in which a water coat of a poly (vinyl alcohol) base is possible in U.S. Pat. No. 5,059,983, Higuma and others. Igbal is indicating a DRL compound of a water base containing the vinyl copolymers over which a bridge is constructed later in the U.S. No. 5,208,092. these examples -- in addition, although there is a DRL compound of others which satisfy requirements of DRL primary [above-mentioned] and secondary which is publicly known or is considered, these are all in pneuma of this invention, and within the limits.

[0110]Desirable DRL is 0.1–10-micrometer DRL by which a coat is carried out to alumoxane

(alumoxane) of the amount part of five as poly (vinyl pyrrolidone) aqueous dispersion liquid of the amount part of five. A surface-active agent; dye mordant; antioxidant; UV absorption compound which adjusts surface tension of coating which DRL improves the homogeneity of the flatting; surface for controlling gloss, friction, and/or anti-fingerprint property, and is dried; light stabilizer etc. may be contained in various kinds of levels and quantity.

[0111] Since it attains the purpose of this invention, it can be used successfully, but as for the above-mentioned ink accepting element, it is desirable to perform overcoat to DRL in order to improve the endurance of an element in which a picture was formed. After a front stirrup by which a picture is formed in an element as for such overcoat is formed, it can be applied to DRL. For example, DRL can carry out the opaque coat of the ink in an ink permeability layer passed freely. This kind of layer is indicated to U.S. Pat. No. 4,686,118, 5,027,131, and 5,102,717. Or overcoat may be added after a picture is formed in an element. A publicly known laminated film and a laminating device can use all for this purpose. Ink used for the above-mentioned image formation method is publicly known, and combination of the ink is closely connected with a specific method, i.e., a continuous magnetization method, a piezo-electric method, or a thermal method in many cases. Therefore, ink contains a solvent of quantity which reaches far and wide and differs, and combination, colorant, a preservative, a surface-active agent, a wetting agent, etc. according to the specific ink method. Ink desirable although it is used combining an image recording element of this invention is ink of a water base, for example, in order to use it with a Hewlett-Packard DeskWriter 560C printer, there is ink sold now. However, another mode of the above-mentioned image formation record element currently produced so that it may use for the predetermined ink recording method or a predetermined commercial vender with specific ink is contained within the limits of this invention.

[0112] This invention relates to a silver halide photograph element which can demonstrate performance which was excellent when exposed by the electronic printing method or the usual optical printing method. The electronic printing method a radiant ray susceptibility silver halide emulsion layer of a record element, At least, in a maximum of 100 microseconds, in pixel unit mode, it is a method including exposing and the silver halide emulsion layer contains the above-mentioned silver halide particle in chemical rays of 10^{-7} J/m^2 ($10^{-4} \text{ erg / cm}^2$). The conventional optical printing method A radiant ray silver halide emulsion layer of a record element, At least, in chemical rays of 10^{-7} J/m^2 ($10^{-4} \text{ erg / cm}^2$), for $10^{-3} - 300$ seconds, it is a method including exposing in imagewise mode, and the silver halide emulsion layer contains the above-mentioned silver halide particle.

[0113] A radiation sensitive emulsion containing the following silver halide particles is used for this invention of a desirable mode. Namely, the silver halide particle contains a chloride which exceeds 50-mol % to (a) silver, (b) Surface area exceeding 50% of surface area of them is given by {100} crystal faces, And it has a center section containing two dopants chosen so that 95 to 99% of the whole (c) silver might be occupied and the following requirements for a class of each might be satisfied, and the above-mentioned requirements for a class are :(i) following formula (I)s. : $[\text{ML}_6]^n(\text{I})$

(Among a formula, n is zero, -1, -2, -3, or -4.; M is polyvalent metal ion of a fullness frontier orbital other than iridium, and; and L_6 express a bridging ligand which can be chosen independently.) however, at least four in these ligands being an anion ligand, and. a ligand in these ligands whose electronegativity of at least one is higher than a cyano ligand or a cyano ligand -- it is -- it is an iridium coordinated complex containing a filling ligand of 6 coordination metal complex; and a (ii) thiazole, or a substitution thiazole.

[0114] This invention relates to a photographic recording element containing a base material and at least one photosensitive silver halide emulsion layer containing the above-mentioned silver halide particle. It was discovered by completely surprising thing that combining dopant (i) and (ii) can lessen reciprocity law failure greatly from a case of only one of dopants. Although it is unexpected, the combination of dopant (i) and (ii) can make reciprocity law failure small over the mere addition sum total attained when using both dopant class by itself. It is not carried out in a report or suggestion before this invention that combination of dopant (i) and (ii) can lessen reciprocity law failure greatly in high illumination especially in short-time exposure. Although it is unexpected, Even if combination of dopant (i) and (ii) attains a high illumination reciprocity law by iridium of a comparatively low level and the conventional gelatin deflocculant (for example, things other than a gelatin deflocculant of low methionine) is used for it, a reciprocity law of high illumination and low illumination is improved.

[0115] It is changeable into increasing a throughput of a digital color-print picture without artifact substantially, synchronizing each pixel with digital data and order from an image processor, and exposing an advantage of this invention for a desirable actual use.

[0116] In one mode, this invention improves the electronic printing method. When it states concretely, this invention is one mode and a radiant ray susceptibility silver halide emulsion layer of a record element, It is related with the electronic printing method which includes exposing in the mode of a pixel unit in 100 microseconds in chemical rays of 10^{-7} J/m^2 (10^{-4} erg/cm^2) at least. This invention realizes an improvement of reciprocity law failure by choosing a radiant ray susceptibility silver halide emulsion layer. Although especially a specific mode of this invention is related with an electronic print, an emulsion of this invention and use of an element are not limited to such a specific mode, but it is thought especially that an emulsion and an element of this invention are suitable also for the conventional optical print enough.

[0117] (a) Contain a chloride which exceeds 50-mol % to silver, and and a 6 ligand complex dopant of Class (b) (i), As opposed to a silver halide particle which has the surface area exceeding 50% provided by {100} crystal faces by combining with an iridium complex dopant containing a ligand of a thiazole of class (ii), or a substitution thiazole, and using **, It was discovered although it was that it is unexpected that reciprocity law performance is improved intentionally. An improvement of the above-mentioned reciprocity law is obtained to a silver halide particle which uses the conventional gelatin deflocculant unlike an improvement of contrast to which combination of a dopant indicated to U.S. Pat. No. 5,783,373 and 5,783,378 is stated. In a method of the above-mentioned United States patent, it is necessary to use a gelatin deflocculant of low methionine as considered by the specification, and and these patents, Concentration of methionine says that it is preferred to restrict concentration of a gelatin deflocculant which exceeds g in 30 micro mol /to less than 1% of concentration of all the deflocculants used. In a specific mode of this invention, therefore, the conventional gelatin of significant concentration (namely, concentration higher than 1 mass % of all the deflocculants). Especially a thing for which (for example, gelatin which contains methionine of 30 micromole even if small per g) is used as a gelatin deflocculant for silver halide particles of an emulsion of this invention is considered. In a desirable mode of this invention, even if small per g, a gelatin deflocculant which does 50 mass % content of gelatin containing methionine of 30 micromole at least is used. It is because it is often desirable to limit concentration of low MECHIONNINZERACHI which is used and which oxidized for a reason for a price and specific performance.

[0118] It is a specific desirable gestalt of this invention, and is a following formula. : $[\text{ML}_6]^n$

(among a formula, n is zero, -2 , -3 , or -4 , and; M is fullness frontier orbital polyvalent metal ion other than iridium, and) They are Fe^{+2} , Ru^{+2} , Os^{+2} , Co^{+3} , Rh^{+3} , Pd^{+4} , or Pt^{+4} preferably, It is the ion of iron, a ruthenium, or osmium more preferably, and is ruthenium ion most preferably, and; L_6 expresses six bridging ligands which can be chosen independently. However, at least four are a ligand of an anion among these ligands, the inside of these ligands -- a ligand whose electronegativity of at least one (it is [at least three and] at least four preferably that it is the optimal) is higher than a cyano ligand or a cyano ligand -- it is -- it considers using a sixcoordinate complex dopant of class (i) to fill. The remaining ligand can be chosen from various kinds of bridging ligands of other containing an AKUO ligand, a halide ligand (especially fluoride, a chloride, a bromide, and an iodide), a cyanate ligand, a thiocyanate ligand, a selenocyanate ligand, an tellurocyanate ligand, and an azide ligand. Especially a 6 coordination transition metal complex of class (i) containing six cyano ligands is preferred.

[0119]An example of a sixcoordinate complex of class (i) especially a thing made for high chloride particles to contain is considered to be, U.S. Pat. No. 5,503,970 [of Olm and others]; -- U.S. Pat. No. 5,494,789 of Daubendiek and others, and 5,503,971; -- U.S. Pat. No. 4,945,035 [of Keevert and others]; -- No. [of Murakami and others] Japan patent application common 2-249588;. And it is illustrated by research disclosure and the item 36736. An organic ligand of useful neutrality and an anion of a sixcoordinate complex of a class (ii) dopant is indicated by U.S. Pat. No. 5,360,712 of Olm and others, and U.S. Pat. No. 5,462,849 of Kuromoto and others.

[0120]As for a dopant of class (i), although it is after at least 50% (most preferably 75% and the optimal 80%) of silver precipitates, before precipitation of a center section of particles is completed, introducing into high chloride particles is preferred. As for a dopant of class (i), it is preferred to introduce, before 98% of silver (the optimal 90% [Most preferably 95%]) precipitates. When a particulate structure which precipitated thoroughly is described, a dopant of class (i), At least 50% of silver (the optimal 80% [Most preferably 75%]) is surrounded preferably, And the silver exists in an inner shell field which is further located in central one, occupies all the center sections (99% of silver) of a silver halide which forms high chloride particles, occupies 95% most preferably, and occupies 90% the optimal. A dopant of class (i) may be distributed over the whole inner shell field which appointed a boundary previously, or may be added as one or more bands in this inner shell field.

[0121]A class (i) dopant can be used by the usual useful concentration. Desirable density ranges are $10^{-8} - 10^{-3}$ mol / silver mol, and are the ranges of $10^{-6} - 5 \times 10^{-4}$ mol / silver mol most preferably.

[0122]A dopant of class (i) is illustrated concretely below.

(i-1) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ (i-2) $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$ (i-3) $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{-4}$ (i-4) $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{-3}$ (i-5). $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$ (i-6). $[\text{Fe}(\text{pyrazine})(\text{CN})_5]^{-4}$ (i-7) $[\text{RuCl}(\text{CN})_5]^{-4}$ (i-8) $[\text{OsBr}(\text{CN})_5]^{-4}$ (i-9) $[\text{RhF}(\text{CN})_5]^{-3}$ (i-10). $[\text{In}(\text{NCS})_6]^{-3}$ (i-11). $[\text{FeCO}(\text{CN})_5]^{-3}$ (i-12). $[\text{RuF}_2(\text{CN})_4]^{-4}$ (i-13). $[\text{OsCl}_2(\text{CN})_4]^{-4}$ (i-14). $[\text{RhI}_2(\text{CN})_4]^{-3}$ (i-15). $[\text{Ga}(\text{NCS})_6]$ $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{OCN})]^{-4}$ (i-17) $^{-3}$ (i-16) $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{N}_3)]^{-4}$ (i-18) $[\text{Os}(\text{CN})_5(\text{SCN})]^{-4}$ (i-19) $[\text{Rh}(\text{CN})_5(\text{SeCN})]^{-3}$ (i-20) $[\text{Os}(\text{CN})\text{Cl}_5]^{-4}$ (i-21) $[\text{Fe}(\text{CN})_3\text{Cl}_3]^{-3}$ (i-22). $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{-1}$ [0123]When a class (i) dopant has a negative net electric charge, it is understood as this dopant meeting with a counter ion, if it is added by reaction vessel while precipitation is performed. This counter ion is not so important. It is because this counter ion dissociates as ion from a dopant and is not incorporated in particles in a solution. There are ammonium ion, alkali metal ion, etc. as a usual counter ion in which it is known that it is completely [as a sediment of a silver halide] conformity. It is clear that the same comment is applied to a dopant of class (ii) described below separately.

[0124] A class (ii) dopant is an iridium coordinated complex containing at least two thiazole ligands or a substitution thiazole ligand. By prudent scientific inquiry, a 6 halo coordinated complex of a group VIII is a deep electron trap. Building is clear (R. S.). Eachus, R. E. Graves, and M. T. 69 J.Chem.Phys. 4580-4587-page 1978 and Physica Status Solidi A of Olm, 429-437-57 page 1980; and R. S. Eachus and M. T. It is explained in Olm, Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C. phys.Chem. 83, and 3-48-3 page 1986. It is thought that a dopant of class (ii) used for carrying out this invention builds such a deep electron trap. The thiazole ligand may be replaced by a substituent permissible as a photograph which does not block a nest to a silver halide particle of the dopant. As a typical substituent, there being low-grade alkyl (for example, alkyl group which has 1-4 carbon atoms), and speaking concretely, there being methyl. An example of a substitution thiazole ligand which can be used by this invention is 5-methylthiazole. A class (ii) dopant is an iridium coordinated complex which has a ligand whose degree of electropositivity is higher than a cyano ligand respectively preferably. It is a desirable gestalt concretely and a ligand of a non-thiazole of others of a coordinated complex or an unsubstituted thiazole which forms a class (ii) dopant is a halide ligand.

[0125] Choosing a class (ii) dopant from coordinated complexes containing an organic ligand currently indicated by U.S. Pat. No. 5,360,712 of Olm and others, U.S. Pat. No. 5,457,021 of Olm and others, and U.S. Pat. No. 5,462,849 of Kuromoto and others is considered concretely.

[0126] With a desirable gestalt, it is considered as a dopant of class (ii), and is following formula (II). : $[\text{IrL}'_6]^{n'}$ (among a formula, n' is zero, -1, -2, -3, or -4, and; and L'_6 express six bridging ligands which can be chosen independently.) However, at least four in these ligands are an anion ligand, these ligands have the degree of electropositivity higher than an each cyano ligand, and at least one of these ligands contains a ligand of a thiazole or a substitution thiazole -- **** -- it aims at using a sixcoordinate complex to fill. It is a desirable gestalt concretely and at least four of these ligands are the ligands of halogenides, such as a ligand of a chloride or a bromide.

[0127] Although a class (ii) dopant is after at least 50% of silver (the optimal 90% [Most preferably 85%]) precipitates, before precipitation of a center section of particles is completed, introducing into high chloride particles is preferred. As for a class (ii) dopant, it is preferred to introduce, before 99% of silver (the optimal 95% [Most preferably 97%]) precipitates. When a particulate structure which precipitated thoroughly is described, a dopant of class (ii), preferably, at least 50% of silver (the optimal 90% [Most preferably 85%]), [surround and] It is preferred to exist in an inner shell field which the silver is further located in central one, occupies all the center sections (99% of silver) of a silver halide which forms high chloride particles, and occupies 97% most preferably, and occupies 95% the optimal. A dopant of class (ii) may be distributed over the whole inner shell field which appointed a boundary previously, or can also be added as one or more bands in an inner shell field.

[0128] A dopant of class (ii) can be used by the usual useful concentration. Desirable density ranges are $10^{-9} - 10^{-4}$ mol / silver mol. As for iridium, it is most preferred to use it in a density range of $10^{-8} - 10^{-5}$ mol / silver mol.

[0129] The example of a class (ii) dopant is as follows.

(ii-1) $[\text{IrCl}_5(\text{thiazole})]^{-2}$ (ii-2) $[\text{IrCl}_4(\text{thiazole})_2]^{-1}$ (ii-3) $[\text{IrBr}_5(\text{thiazole})]^{-2}$ (ii-4). $[\text{IrBr}_4(\text{Thiazole})_2]^{-1}$ (ii-5). $[\text{IrCl}_5(5\text{-methylthiazole})]^{-2}$ (ii-6) $[\text{IrCl}_4(5\text{-methylthiazole})_2]^{-1}$ (ii-7) $[\text{IrBr}_5(5\text{-methylthiazole})]^{-2}$ (ii-8). $[\text{IrBr}_4(5\text{-methylthiazole})_2]^{-1}$ [0130]

When a dopant of class (ii) and an $\text{OsCl}_5(\text{NO})$ dopant were together put on one desirable side of this invention in a layer which uses a magenta-coloring-matter generation coupler, it was found out that a desirable result is obtained. The emulsion in which an advantage of this invention is shown can change and realize

precipitation of the conventional high chloride silver halide particle which mainly (> 50%) has {100} crystal faces by using combination of a dopant of class (i) and (ii) as mentioned above.

[0131] A silver halide particle which precipitated contains a chloride which exceeds 50-mol % to silver. The particle contains at least 90-mol% of a chloride in at least 70% of chloride, and optimum preferably to silver. an iodide existing to the solubility limit in particles, and receiving silver under a general precipitation condition in iodine-silver-chloride particles -- about 11-mol % -- it contains. Iodides are most photograph uses and are restricted by less than [2 mol %] most preferably [it is desirable and] by less than [5 mol %] to silver.

[0132] Silver bromide and silver chloride are mixed by all the ratios. Therefore, a portion to 50-mol% of all the halogenides which a chloride and an iodide do not occupy may be a bromide. Although a color reflection print (namely, color photographic paper) uses a bromide, generally it is restricted by less than [10 mol %] to silver, and an iodide is restricted by less than [1 mol %] to silver.

[0133] With a gestalt used widely, high chloride particles precipitate and generate particles which have cubical particles, i.e., a principal plane of {100}, and a neighborhood with equal length. Actually, by aging operation, it usually becomes round, so that there are a neighborhood and an angle of particles. However, except for the bottom of an extreme aging condition, {100} crystal faces occupy not less than 50% substantially [total surface area / of particles].

[0134] 14 face-piece particles of a high chloride are modification of a cubic particle. These particles have six {100} crystal faces and eight {111} crystal faces. I hear that {100} crystal faces occupy area exceeding 50% of the total surface area, and particles of 14 face pieces are contained in the purpose of this invention.

[0135] Although it is usual plaque TISU for incorporating an iodide into high chloride particles used for color photographic paper to avoid, or to make it into the minimum, Providing a photographic speed of a level with exceptional iodine-silver-chloride particles which have {100} crystal faces and have one or more {111} sides depending on the case was observed recently. By 0.05-3.0-mol% of whole concentration, it is built into these emulsions by iodide to silver, and and the particle, Surface husks thicker than 50 Å which do not contain an iodide substantially, and a core which occupies at least 55% of the whole silver are surrounded, and it has an inner shell which has the maximum iodide concentration. Such a particulate structure is explained to EPO0718th of Chen and others, and No. 679.

[0136] In other improved gestalten, high chloride particles can take a gestalt of tabular particles which have the {100} principal surfaces. An emulsion of desirable high chloride {100} monotonous particles is an emulsion in which tabular particles occupy at least 70% of project areas (most preferably at least 90%) of all the particles. An average aspect ratio of a desirable high chloride {100} tabular-particles emulsion is at least 5 (most desirable at least >8). Generally, thickness of tabular particles is smaller than 0.3 micrometer, and is preferably smaller than 0.07 micrometer from 0.2 micrometer small and the optimal. A high chloride {100} tabular-particles emulsion and its manufacturing method, It is indicated by U.S. Pat. No. 5,264,337 of Maskasky, 5,292,632 and U.S. Pat. No. 5,320,938 of House and others, U.S. Pat. No. 5,314,798 of Brust and others, and U.S. Pat. No. 5,413,904.

[0137] In order to settle high chloride particles which mainly have {100} crystal faces combining a dopant of above class (i) and class (ii) and to adapt them to a desired image formation use, after adding the usual additive agent suitable for an emulsion, chemical sensitization and spectral sensitization can be performed with the convenient usual gestalt. These usual features are explained to the above-mentioned research disclosure and a paragraph of especially the

following of the item 38957.

[0138]III. Washing of an emulsion;

IV. Chemical sensitization;

V. Spectral sensitization and desensitization;

VII. A fogging inhibitor and stabilizer;

VIII. An absorbent and dispersion agent;

IX. Coating and physical property change additive; and X. A dye image formation agent and modifier [0139]Less than 1% of silver halide of some additions is introduced to the whole silver, and it can make it possible to perform chemical sensitization easily generally. It is also known that a silver halide will be made to deposit on a part to which host particles were chosen in epitaxial, and the sensitivity can be increased. For example, high chloride {100} tabular particles which have corner epitaxy are explained to U.S. Pat. No. 5,275,930 of Maskasky. In order to perform clear boundary demarcation, a term "silver halide particle" is used for including silver required to form particles of a time of last {100} crystal face of particles being formed when using by this application. A silver halide deposited after not being located on {100} crystal faces which occupy at least 50% of surface area of particles, and which were formed previously is excepted when determining silver of the whole which forms a silver halide particle. Therefore, although silver which produces selected part epitaxy is not a portion of a silver halide particle, a silver halide which accumulates and provides the last {100} crystal faces of particles is contained in silver of the whole which forms particles even when a presentation differs from a silver halide which precipitated previously greatly.

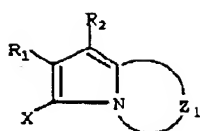
[0140]A record element which can consider a case where it uses for an electrostatic printing method of one mode of this invention, in the easiest gestalt considered, research disclosure, the item 38957, and XVI although indicated to a "base material" -- the usual base material [like] top for photographs -- a coat -- It can consist of a single emulsion layer which fills the **** above-mentioned emulsion explanation. In one desirable gestalt, a base material is white reflection supporting, for example, whether reflective paints are included and a carried photographic paper base material, or film support. In order to see a printing picture using lighting placed behind a base material, it is preferred to use a translucent white base material like Duratrans™ or a Duralear™ base material, for example.

[0141]Although an image dye generation coupler is contained in an element, there is a coupler which reacts to an oxidized color development chief remedy, for example, and generates a cyan pigment. A patent and a publication typical about these couplers, for example, U.S. Pat. No. 2,367,531, 2,423,730, 2,474,293, 2,772,162, 2,895,826, 3,002,836, 3,034,892, It is indicated to 3,041,236, 4,883,746 and AgfaMitteilungen, and "FarbKuppler-Eine Literature Übersicht" announced in III volume 156-175-page 1961. Preferably, these couplers are phenols and naphthols which react to an oxidized color development chief remedy, and generate a cyan pigment. A cyan coupler written in European patent No. 491,197, 544,322, 556,700, 556,777, 565,096, 570,006, and 574,948 each specification, for example is also preferred.

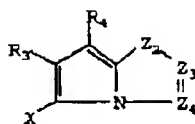
[0142]A general cyan coupler is expressed with a following formula.

[0143]

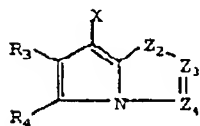
[Formula 1]



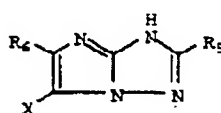
シアン-1



シアン-2



シアン-3



シアン-4

[0144] Among the above-mentioned formula, express hydrogen or a substituent respectively, R_2 expresses a substituent, and R_3 , R_4 , and R_7 , R_1 , R_5 , and R_8 respectively, An electron withdrawing group is expressed and the Hammett's substituent constant σ_{para} is 0.2 or more, and. The sum total of σ_{para} value of R_3 and R_4 is 0.65 or more, R_6 expresses the electron withdrawing group whose substituent constant σ_{para} of Hammett is 0.35g or more, and; X hydrogen or a coupling leaving group. It expresses, and; Z_1 expresses nonmetallic atoms required to form 6 member heterocycle of the nitrogen content which has at least one dissociable group, Z_2 expresses $-C(R_7) =$ and $-N =$ and; Z_3 , and Z_4 express $-C(R_8) =$ and $-N =$ respectively.

[0145] "NB coupler" used in order to attain the purpose of this invention, Coupling is carried out to 4-amino-3-methyl-N-Etal N-(2-methanesulfon amide ethyl) aniline sesquisulfate HIDORETO of a developing agent, The left bandwidth (LBW) of the absorption spectrum when "spin coating" of the 3%w/v solution which dissolved coloring matter in sebacic acid di-n-butyl of a solvent is carried out, It is a coloring-matter-generating coupler which can generate coloring matter smaller at least 5 nm than LBW in the case of a 3%w/v solution which dissolved the same coloring matter in acetonitrile. LBW of a spectral curve of coloring matter is the distance between left-hand side of a spectral curve, and wavelength of the maximal absorption measured by one half of concentration of the maximum.

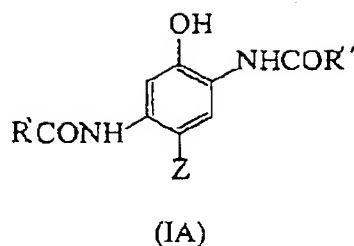
[0146] A sample of "spin coating" prepares first a solution (3%w/v) which dissolved in SEBESHIN acid di-n-butyl of coloring matter and a solvent, and is produced. When coloring matter does not dissolve, it can dissolve by adding some methylene chlorides. Filter the solution, next the solution 0.1 – 0.2mL are applied to a transparent polyethylene terephthalate base material (4 cm x 4 cm of ****s), Subsequently, spin is carried out by 4,000RPM using spin coating apparatus and Model No. EC101 (it can obtain from Headway Research Inc. of the Texas [U.S.] Garland whereabouts). Subsequently, a transmission spectrum of a coloring matter sample prepared by doing in this way is recorded.

[0147] LBW of an absorption spectrum when spin coating is performed desirable "NB coupler" within sebacic acid n-butyl, Coloring matter small at least 25 nm smaller at least 15 nm than LBW of the same coloring matter of the 3% solution (w/v) which dissolved in acrylonitrile and desirable is generated.

[0148] In this invention, useful cyan pigment generation "NB coupler" is expressed in a desirable mode by following formula (IA).

[0149]

[Formula 2]

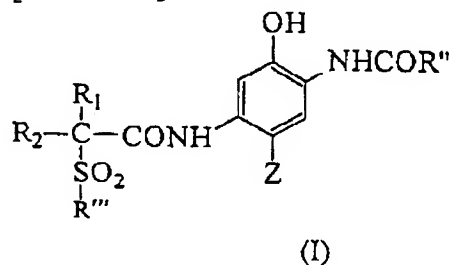


[0150] Among a formula, R' and R'' are the substituents chosen so that a coupler might be a "NB coupler" which this application defined, and; and Z are the bases which can be made to separate by the reaction of a hydrogen atom or a coupler, and the oxidized color development chief remedy.

[0151] The coupler expressed with a formula (IA) is a cyan coupler of the 2,5-diamide phenol in which substituent R' and R'' are independently chosen from desirable un-replacing or replaced alkyl, aryl, and basis of amino ** alkoxy **** heterocycle. "NB coupler" is expressed in a still more desirable mode by following formula (I).

[0152]

[Formula 3]



[0153] the inside of a formula, and R -- "and R'" -- un-replacing -- or it being independently chosen from the replaced alkyl, aryl, and an amino ** alkoxy **** heterocycle group, and; and Z being the same as said definition, and independently; R₁ and R₂, hydrogen or un-replacing -- or -- it is the replaced alkyl kill group --; -- and generally, R'' is alkyl, amino ** is an aryl group, and a phenyl group is preferred. R''' is 5 which contains desirably one or more hetero atoms chosen from an alkyl group, an aryl group or nitrogen, oxygen, and sulfur - 10 member heterocycle, and, in addition, this ring group may be replaced also in un-replacing.

[0154] The coupler expressed with a desirable mode by formula (I), The 5-amide portion is the 2,5-diaminophenol which is the amide of the carboxylic acid replaced by the specific sulfone group (-SO₂-) in alpha position, for example, is indicated to U.S. Pat. No. 5,686,235. The sulfone portion is the alkyl sulfone or heterocyclic sulfone replaced or replaced, or is aryl sulfone by which the position of meta and/or Para is replaced especially preferably.

[0155] In a coupler which has the above-mentioned structure expressed with formula (I) or (IA). Cyan pigment generation "NB coupler" which generates image dye which has a pigment color phase cut very sharply is included in the short wavelength side of an absorption curve which has the absorption maximum (λ_{max}) which shifts in **** and is generally within the limits of 620-645 nm, and these couplers, It is suitable ideal for making reappearance of a color excellent in color picture photographic paper, and chroma saturation of a high color generate.

[0156] When formula (I) is described, R₁ and R₂, It is the alkyl group for which it has especially

preferably hydrogen or 1–24 carbon atoms [1–10] independently and which was replaced or replaced, A suitable thing is, an alkyl group, for example, a trifluoromethyl group, which were replaced with methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, butyl, a decyl group or one or more fluoride, chlorine, or a bromine atom. at least one side being a hydrogen atom among R_1 and R_2 , and suitable one, When only one side of R_1 and R_2 is a hydrogen atom, a direction where R_1 and R_2 remained is an alkyl group which has 1–4 carbon atoms preferably, carries out owner *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. of the 1–3 carbon atoms more preferably, and has two carbon atoms desirably.

[0157]When using it a term "alkyl" through the whole specification of this application, unless it is refused in particular, An alkyl group of a straight chain of an unsaturation or saturation containing alkenyl or a branched chain is meant, and an aralkyl and a cyclic alkyl group containing cyclo alkenyl which has 3–8 carbon atoms are contained, and condensation aryl is contained especially in a term "aryl."

[0158]In formula (I), R'' is 5 containing one or more hetero atoms chosen from amino ** alkyl or an aryl group replaced or replaced or nitrogen, oxygen, and sulfur – 10 member heterocycle appropriately. This ring is whether it has replaced and the phenyl group which had not replaced more suitable one or was replaced, although replaced.

[0159]As an example of a suitable substituent of this aryl or a heterocyclic ring, Cyano, chloro, fluoro, bromo, iodo, alkyl, or aryl carbonyl, Alkyl or BURI roux oxycarbonyl, carvone amide, Alkyl or aryl carvone amide, alkyl, or aryl sulfonyl, Alkyl or aryl sulfonyloxy, alkyl, or aryl oxysulfonyl, Alkyl or an aryl sulfoxide, alkyl, or aryl sulfamoyl, There is alkyl or an aryl sulfonamide, aryl, alkyl, alkoxy ** aryloxy, nitro, alkyl or aryl ureido and alkyl, or an aryl carbamoyl group, and each of these bases may be replaced further. A desirable basis is halogen, cyano, alkoxy carbonyl, alkyl sulfamoyl, an alkyl sulfonamide, alkyl sulfonyl, carbamoyl, alkyl carbamoyl, or alkyl carvone amide. Appropriately, R'' is 4-chlorophenyl, 3,4-di-chlorophenyl, 3,4-difluorophenyl, 4-cyanophenyl, 3-chloro-4-cyanophenyl, pentafluorophenyl, 3-, or 4-sulfonamide phenyl group.

[0160]In formula (I), when R''' is alkyl, R''' is not replaced or may be replaced by substituents, such as halogen or ARUKOKISHI. It may be replaced when R''' is aryl or heterocycle. As for it, it is desirable not to replace an alpha position by a sulfonyl group.

[0161]When R''' is a phenyl group, in formula (I) Halogen, Un-replacing And or alkyl, alkoxy ** aryloxy which were replaced, An acyloxy, acylamino, alkyl, or aryl sulfonyloxy, Alkyl or aryl sulfamoyl, alkyl, or aryl sulfamoylamino, Alkyl or an aryl sulfonamide, alkyl, or aryl ureido, A meta-position and/or a para position may be replaced by 1–3 substituents independently chosen from a group which consists of alkyl or aryl oxycarbonyl, alkyl or aryl oxy carbonyl amino and alkyl, or an aryl carbamoyl group.

[0162]Especially each substituent An alkyl group, for example, methyl, t-butyl, heptyl, Dodecyl, pentadecyl, octadecyl, or 1,1,2,2-tetramethyl propyl; An alkoxy group, For example, methoxy, t-butoxy, octyloxy, dodecyloxy, Tetradecyloxy, hexadecyloxy, or octadecyloxy; An aryloxy group, For example, phenoxy, 4-t-butylphenoxy, or 4-dodecyl-phenoxy; Alkyl or an aryl acyloxy group, For example, acetoxyl or dodecano yloxy; Alkyl or an aryl acylamino group, For example, an acetamide, hexadecanamide, or benzamide; Alkyl or an aryl sulfonyl group, For example, methyl-sulfonyloxy, dodecyl sulfonyloxy, or 4-methylphenyl sulfonyloxy; Alkyl or an aryl sulfamoyl group, For example, N-butyl sulfamoyl or N-4-t-buthylphenyl sulfamoyl; Alkyl or an aryl sulfamoylamino group, For example, N-butyl-sulfamoylamino or N-4-t-buthylphenyl sulfamoyl amino; Alkyl or an aryl sulfonamide group, For example, a methane-sulfonamide, a hexadecanesulfonamide, or 4-chlorophenyl sulfonamide; Alkyl or an aryl ureido group, For

example, methyl ureido or phenyl ureido; Alkoxy ***** An aryloxy carbonyl group, For example, carbomethoxy or phenoxy carbonyl; Alkoxy ***** An aryloxy carbonylamino group, For example, methoxycarbonylamino or phenoxy carbonylamino; Alkyl or an aryl carbamoyl group, For example, N-butylcarbamoyl or N-methyl-N-dodecylcarbamoyl; a perfluoro-alkyl group, for example, trifluoromethyl, or heptafluoro propyl may be sufficient.

[0163]What has 1-30 carbon atoms is suitable for the above-mentioned substituent, and it has 8-20 aliphatic carbon atoms more preferably. An alkyl group in which a desirable substituent has 12-18 aliphatic carbon atoms, For example, they are alkoxy group which has dodecyl, pentadecyl, or octadecyl; or 8-18 aliphatic carbon atoms, for example, dodecyloxy, and hexadecyloxy; halogen, for example, meta, or chloro group [of Para];, carboxy; or a sulfonamide. Each of these bases contains interruption hetero atoms, such as oxygen, for example, can generate polyalkylene oxide.

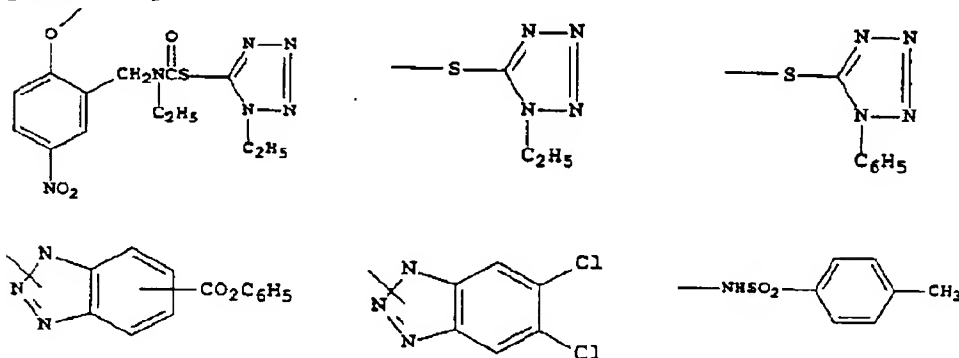
[0164]A basis from which Z is separated in formula (I) or (IA) by the reaction of a hydrogen atom or a coupler, and an oxidized color development chief remedy, that is, it is the basis known for a field of photograph art as a "coupling leaving group", and it is hydrogen, chloro, fluoro, replaced aryloxy, or mercaptotetrazole preferably, and they are hydrogen or chloro much more preferably.

[0165]It is determined whether, therefore, the chemical equivalent nature of a coupler, i.e., a coupler, is a coupler of a 2-Eq coupler or 4-equivalent nothing with such a basis, and the specific character can change the reactivity of a coupler. Such a basis can act advantageously by functioning coloring matter generating, regulation of a pigment color phase, acceleration of development, acceleration of inhibition and bleaching or inhibition, promotion of an electronic transition, correction of a color, etc., after a coupler is emitted to a layer by which the coat is carried out, or other layers of a photographic recording material from a coupler.

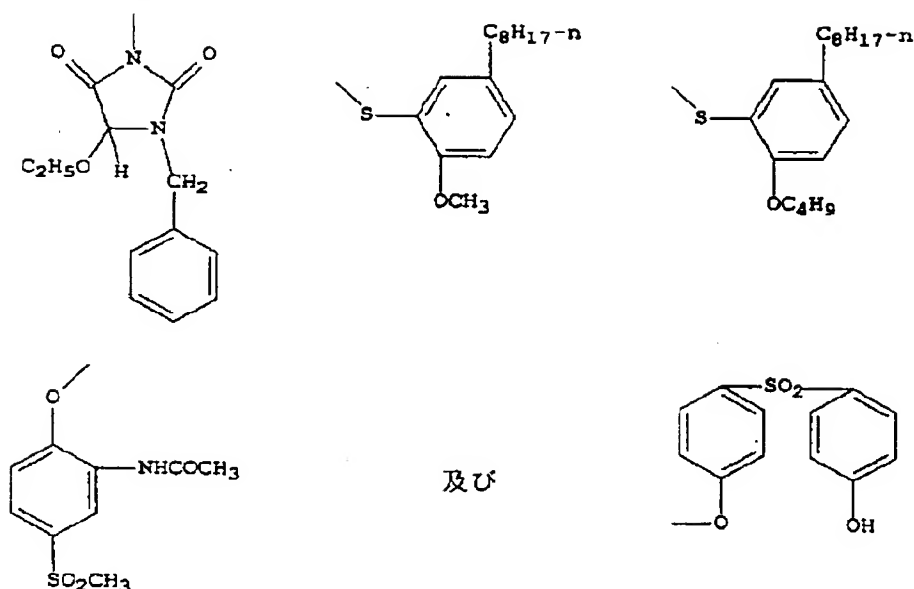
[0166]In a typical class of such a coupling leaving group. For example, halogen, alkoxy ** aryloxy, heterocyclyl oxy, sulfonyloxy, an acyloxy, acyl, a heterocyclyl sulfonamide, heterocyclyl thio, benzothiazolyl, phosphonyl oxy, alkylthio, arylthio, and arylazo are contained. These coupling leaving groups are known for the technical field concerned, and For example, U.S. Pat. No. 2,455,169, 3,227,551, 3,432,521, 3,467,563, 3,617,291, 3,880,661, 4,052,212, and 4,134,766; The British patent and the British patent application public presentation No. 1,466,728, the [No. 1,531,927, No. 1,533,039, and] -- the [a 2,066,755A item and] -- it is indicated in a 2,017,704A item. Halogen and an alkoxy **** aryloxy group are the most suitable.

[0167]An example of a specific coupling group, -Cl, -F, -Br, -SCN, -OCH₃, -OC₆H₅, -OCH₂C(=O)NHCH₂CH₂OH, -OCH₂C(=O)NHCH₂CH₂OCH₃, -OCH₂C(=O)NHCH₂CH₂OC(=O)OCH₃, -P(=O)(OC₂H₅)₂, -SCH₂CH₂COOH, [0168]

[Formula 4]



[Formula 5]



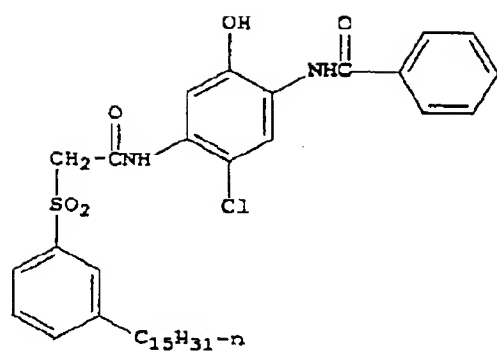
It comes out.

[0169] Generally, a coupling leaving group is a chlorine atom, a hydrogen atom, or a p-methoxy phenoxy group.

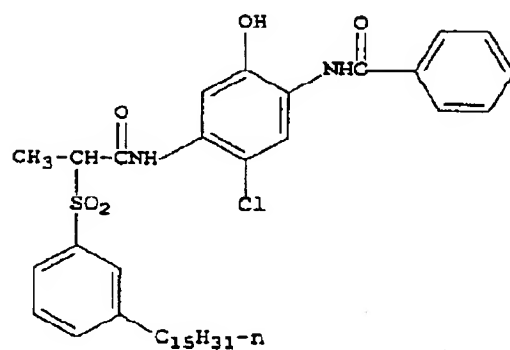
[0170] As for these substituents, it is indispensable to choose so that ballast of the coupler in the organic solvent in which the coupler is distributed, and the generated coloring matter may fully be carried out. This ballasting can be attained by providing one or more substituents with a hydrophobic substituent. Generally, ballast groups are a size which gives the insolubility over the sufficient umbrella and water for a color coupler component, and an organic group which has a configuration, in order to keep a coupler from being substantially spread from the layer by which the coat is carried out to the photographic element. Therefore, the combination of a substituent is appropriately chosen in order to meet these standards. In order to make it efficient, ballast has at least eight carbon atoms, and, generally usually has 10-30 carbon atoms. Suitable ballasting can also be attained by providing two or more bases which meet these standards in combination. In the desirable mode of this invention, R_1 of formula (I) is a small alkyl group or hydrogen. Therefore, ballast is arranged mainly as a part of other bases in these modes. Even if the coupling leaving group Z contains ballast, it is necessary to carry out ballast of other substituents in many cases. It is because Z disappears from coupling ***** and a molecule. Therefore, if ballast is provided as a part of bases other than Z, it is the most advantageous.

[0171] The following examples show a coupler in which this invention is still more preferred. This invention should not be interpreted if limited to these examples.

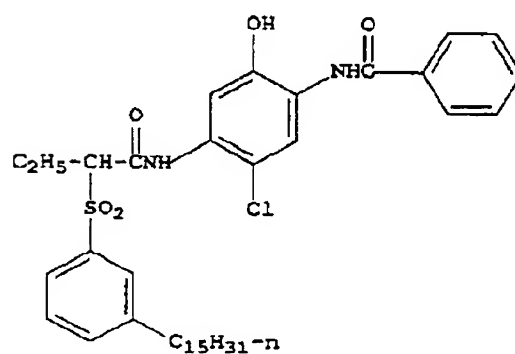
[Formula 6]



IC-1

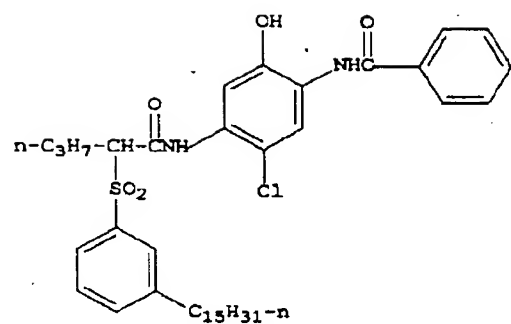


IC-2

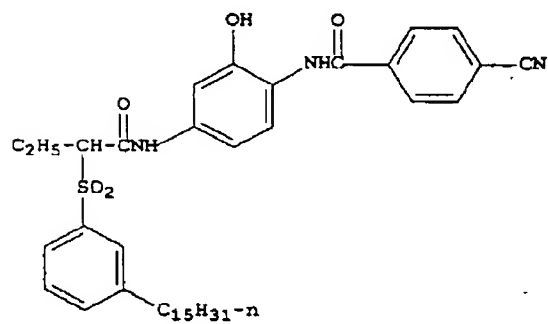


IC-3

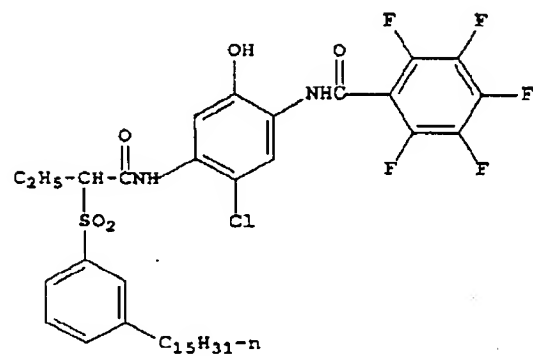
[Formula 7]



IC-4

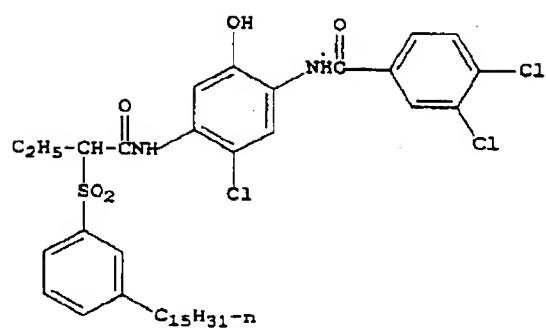


IC-5

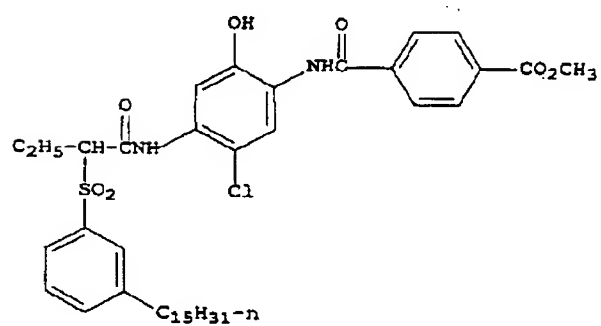


IC-6

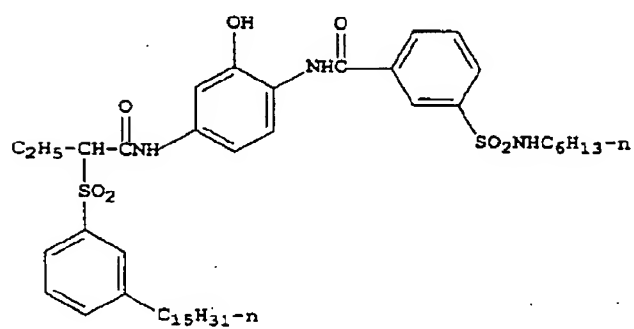
[Formula 8]



IC-7

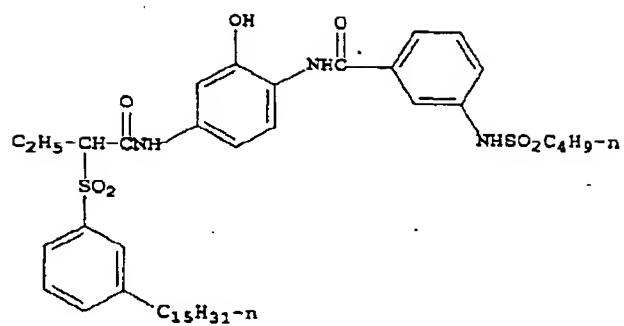


IC-8

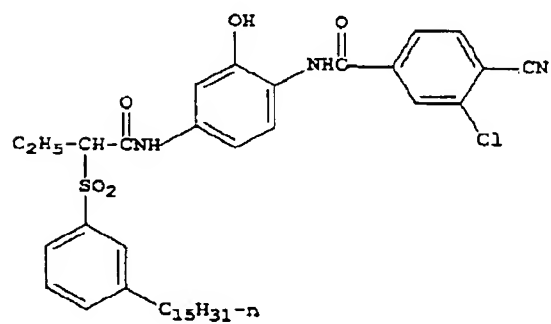


IC-9

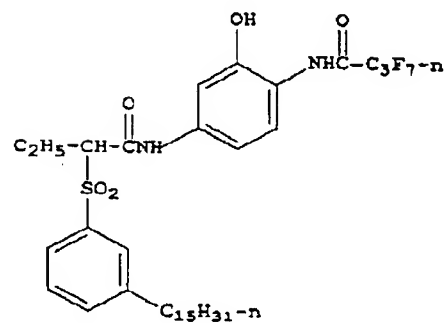
[Formula 9]



IC-10

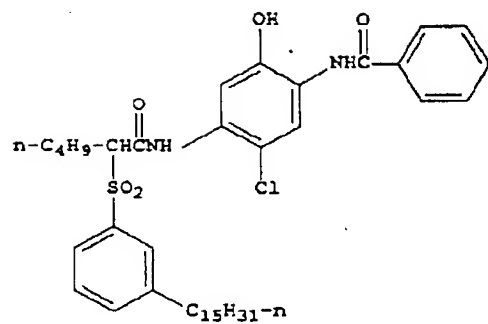


IC-11

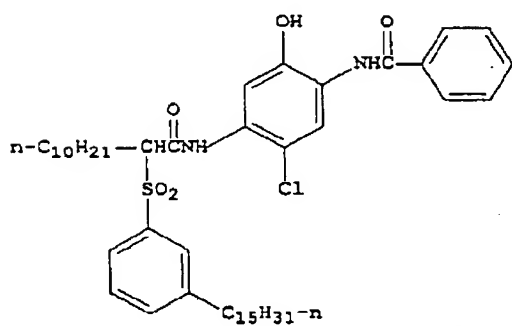


IC-12

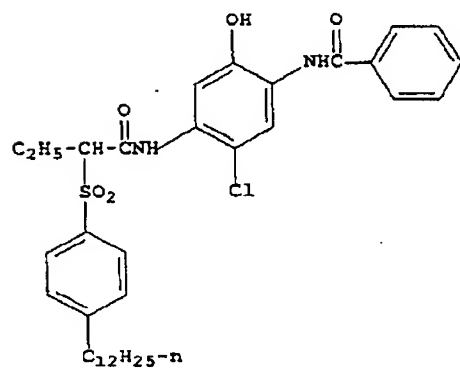
[Formula 10]



IC-13

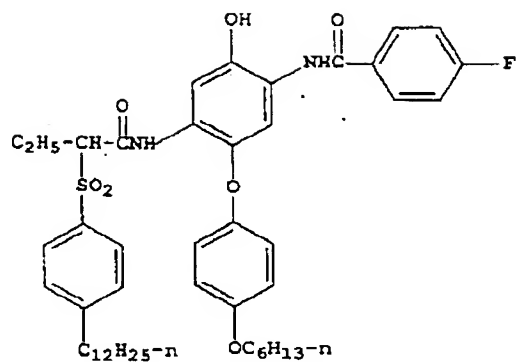


IC-14

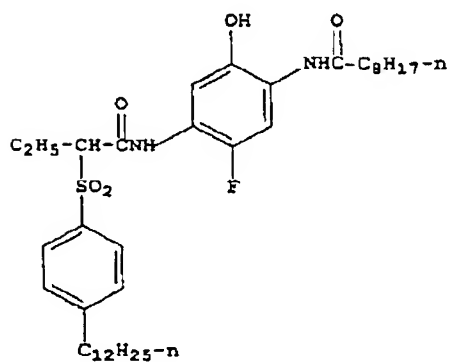


IC-15

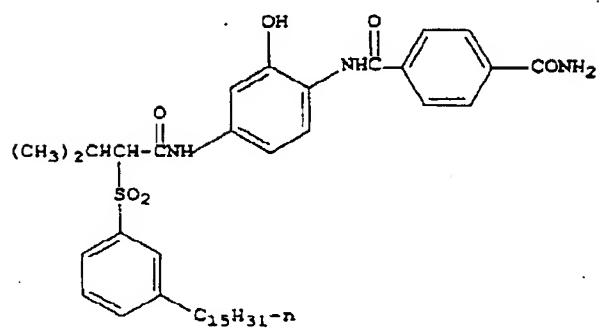
[Formula 11]



IC-16

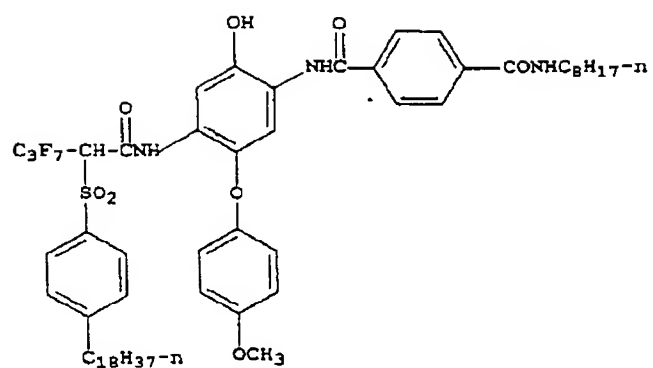


IC-17

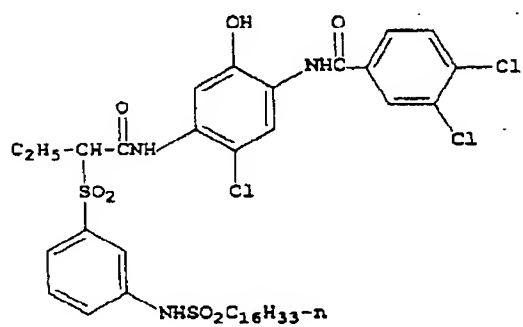


IC-18

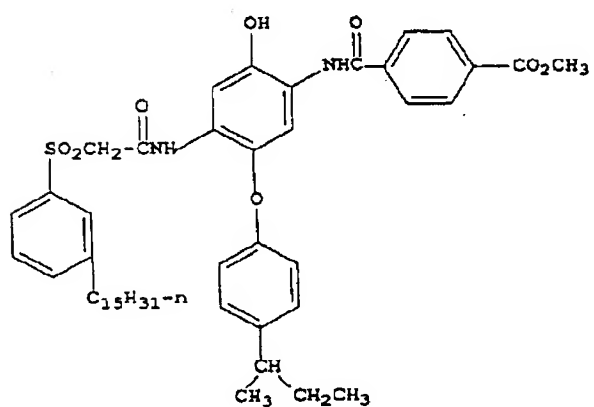
[Formula 12]



IC-19

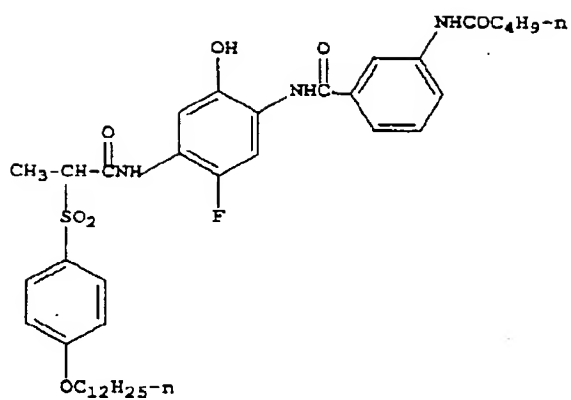


IC-20

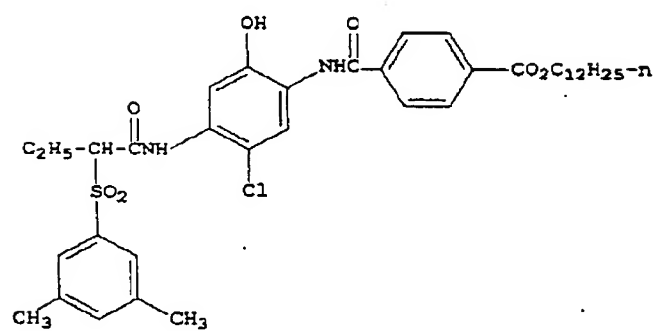


IC-21

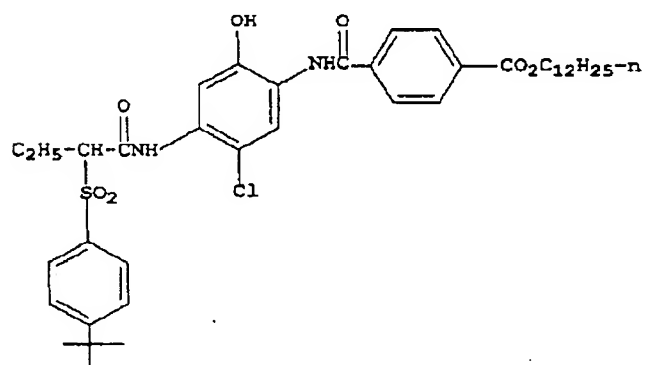
[Formula 13]



IC-22

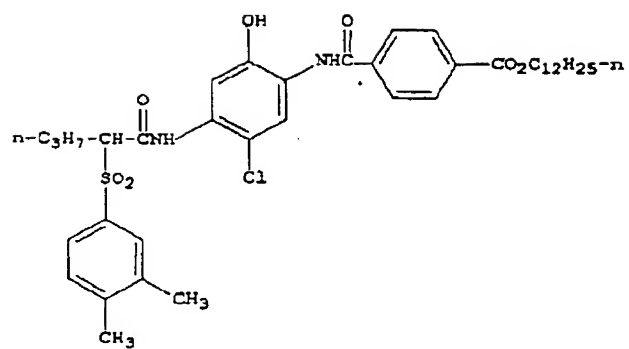


IC-23

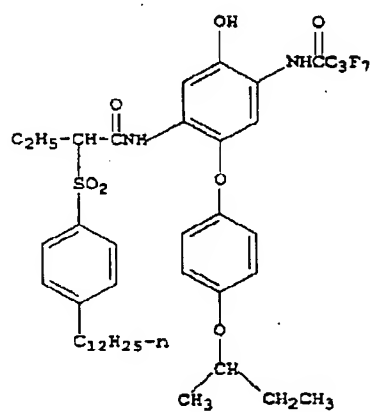


IC-24

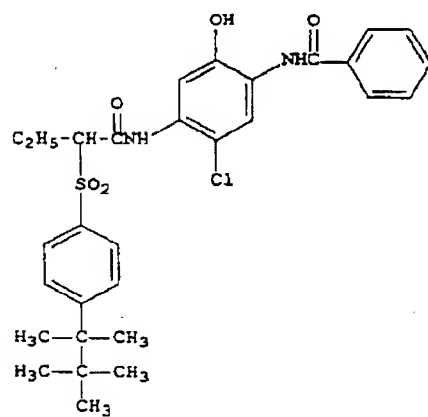
[Formula 14]



IC-25

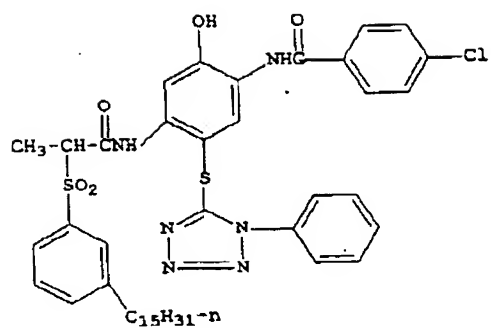


IC-26

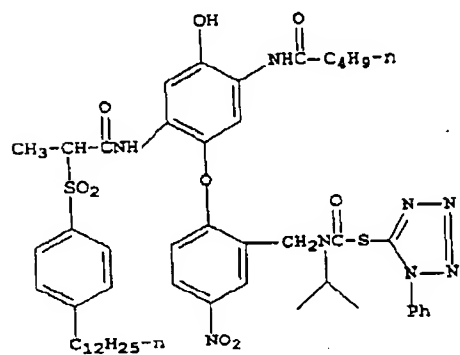


IC-27

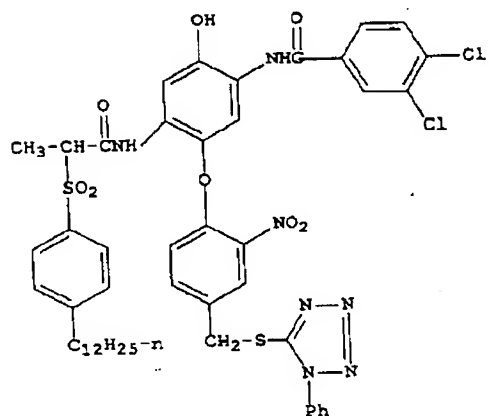
[Formula 15]



IC-28

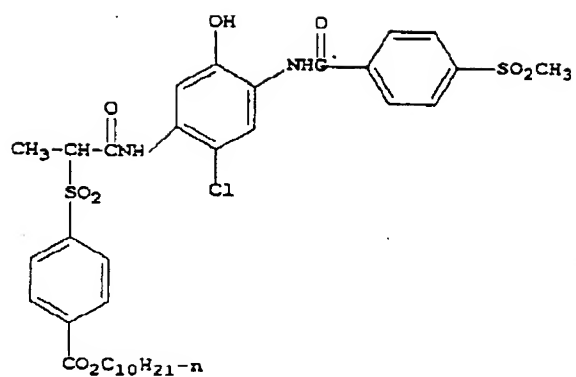


IC-29

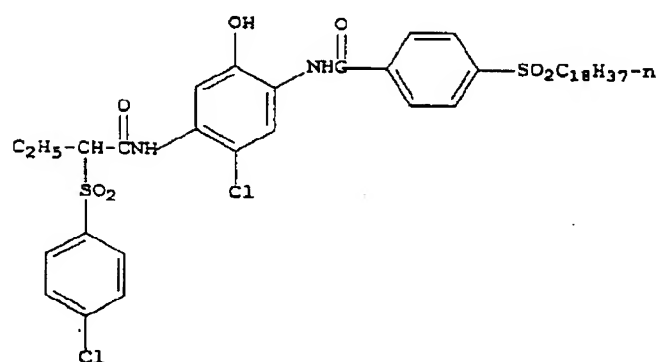


IC-30

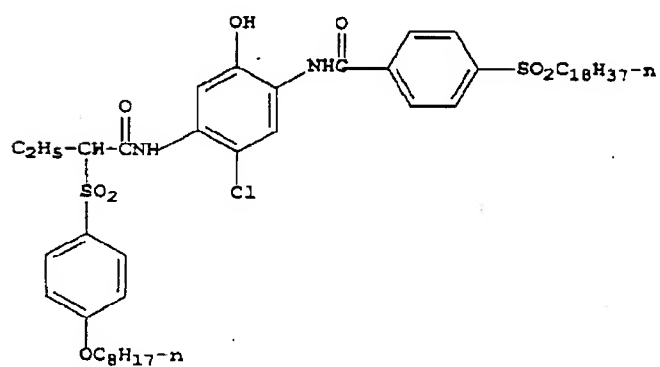
[Formula 16]



IC-31

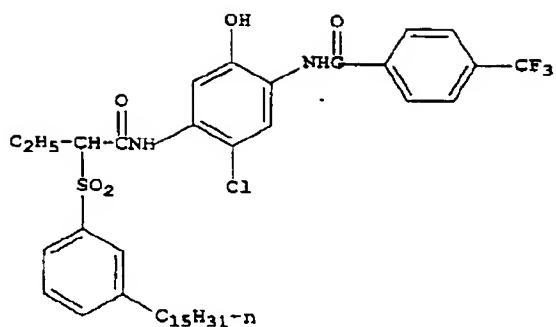


IC-32

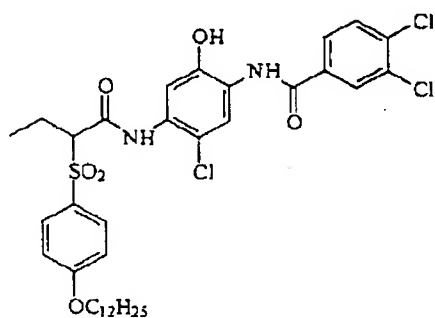


IC-33

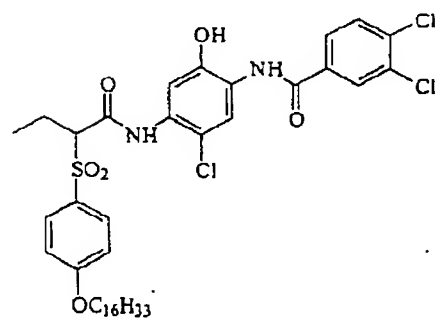
[Formula 17]



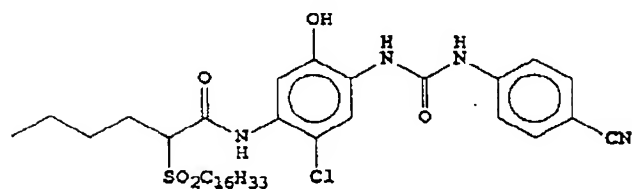
IC-34



IC-35

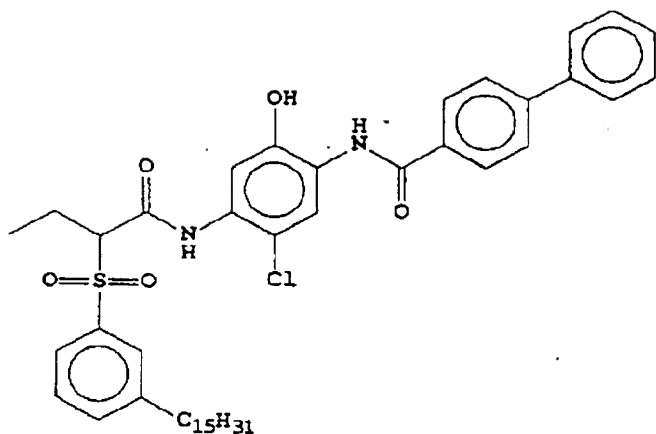


IC-36

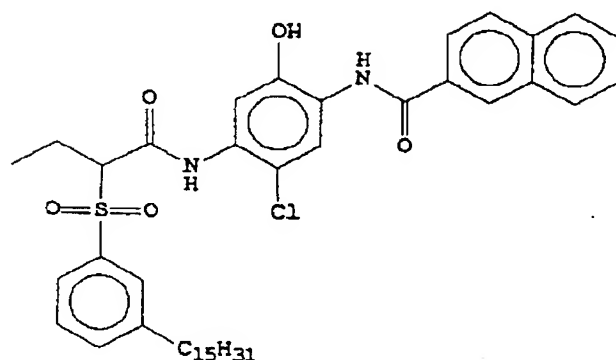


IC-37

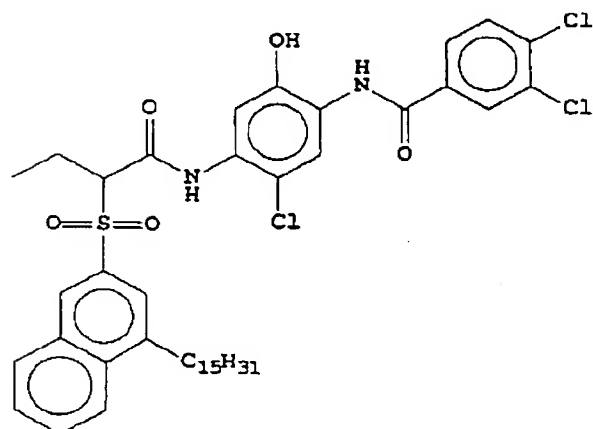
[Formula 18]



IC-38



IC-39



IC-40

[0172] Desirable couplers are IC-3, IC-7, IC-35, and IC-36. It is because the left bandwidth of these couplers is suitably narrow.

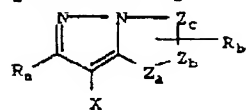
[0173] The coupler which reacts to the oxidized color development chief remedy, and generates magenta coloring matter, A following typical patent and publication, i.e., U.S. Pat. No. 2,311,082, 2,343,703, 2,369,489, 2,600,788, 2,908,573, 3,062,653, 3,152,896, It is indicated to 3,519,429 and 3,758,309; Agta Mitteilungen and "Farbkupper-eine Literature Übers;cht" announced in 126-156-3 page 1961. The pyrazolones, pyrazolo triazoles, or pyrazolo benzimidazoles which reacts to the oxidized color development chief remedy as such a coupler, and generates magenta coloring matter is preferred. Especially a desirable coupler is 1H-pyrazolo [5, 1-c] -1,2,4-triazole and 1H-pyrazolo [1, 5-b] -It is 1,2,4-triazole. 1H-pyrazolo [5, 1-c] -The example of 1,2,4-triazole couplers, The British patent No. 1,247,493, 1,252,418, 1,398,979; U.S. Pat. No. 4,443,536, It is indicated to 4,514,490, 4,540,654, 4,590,153, 4,665,015, 4,822,730, 4,945,034, 5,017,465, and 5,023,170. 1H-pyrazolo [1, 5-b] -The example of 1,2,4-triazoles is indicated to

European patent No. 176,804, 177,765; U.S. Pat. No. 4,659,652, 5,066,575, and 5,250,400.

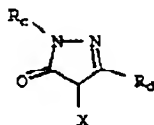
[0174]The couplers of typical pyrazolo azole and a pyrazolone are expressed with a following formula.

[0175]

[Formula 19]



マゼンタ-1



マゼンタ-2

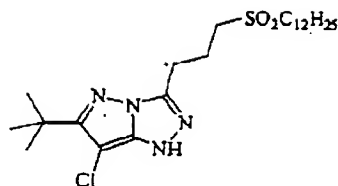
The inside of a formula, R_a , and R_b express H or a substituent independently,; R_c is a substituent (preferably aryl group), and; R_d is a substituent (preferably). Anilino, carvone amide, ureido, carbamoyl, alkoxy **, Aryloxy carbonyl, alkoxy carbonyl, or N-heterocycle group; X is hydrogen or a coupling leaving group, and,; Z_a , Z_b , and Z_c are methine group [which was replaced], =N-, and =C-1 or -NH- independently. However, either Z_a - Z_b combination or Z_b - Z_c combination is a double bond, and another side, It is a single bond and the methine group by which at least one of Z_a , Z_b , and Z_c was connected to basis R_b by forming some aromatic rings when Z_b - Z_c combination was a carbon-carbon double bond is expressed.

[0176]The example of such a coupler is as follows.

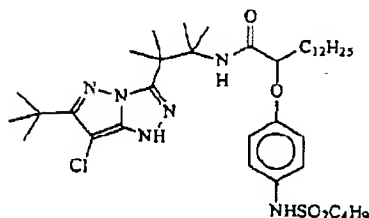
[0177]

[Formula 20]

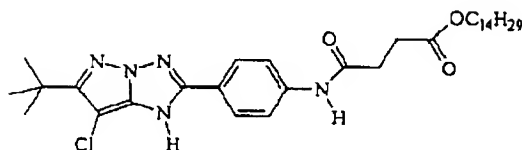
M-1



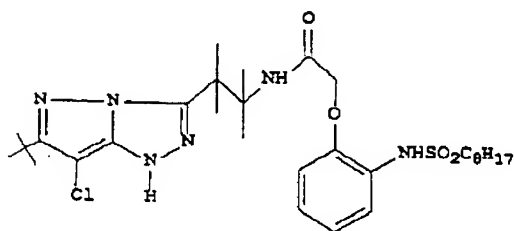
M-2



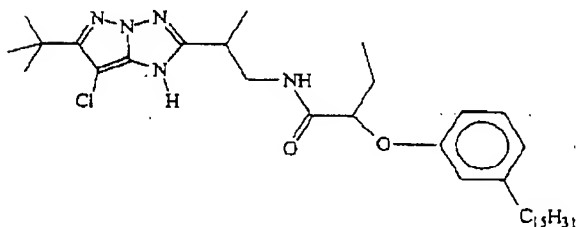
M-3



M-4



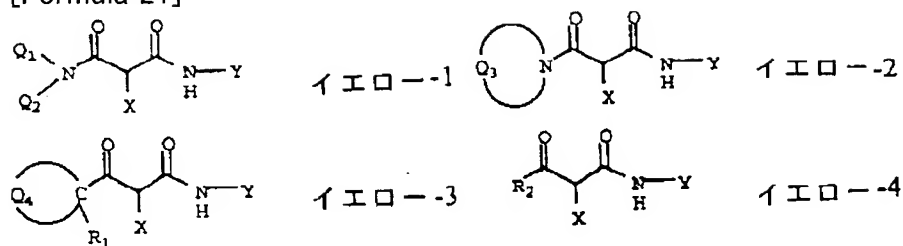
M-5



[0178]The coupler which reacts to the oxidized color development chief remedy, and generates yellow coloring matter, The following typical patents and publications, i.e., U.S. Pat. No. 2,298,443, 2,407,210; 2,875,057, 3,048,194, 3,265,506, 3,447,928, 3,960,570, 4,022,620, 4,443,536, It is indicated to "FarbKuppler-eine Literature Übersicht" announced in 4,910,126 and 5,340,703; and Agta Mitteilungen III volume 112-126-page 1961. Generally this kind of couplers are opening-and-closing keto methylene compounds. For example, a yellow coupler which is indicated to European patent No. 482,552, 510,535, 524,540, and 543,367; and U.S. Pat. No. 5,238,803 is also a desirable coupler. In order to improve reappearance of a color, especially the coupler that provides the yellow coloring matter sharply cut off by the long wavelength side is preferred (for example, refer to U.S. Pat. No. 5,360,713 specification).

[0179]A typical desirable yellow coupler is expressed with a following formula.

[Formula 21]



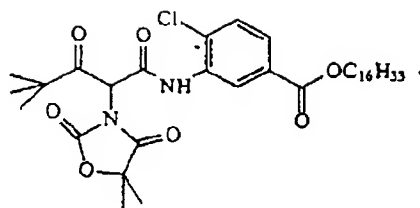
[0180] Among a formula, respectively, express a substituent, and; X is hydrogen or a coupling leaving group,; Y expresses an aryl group or a heterocycle group, and; Q₃ R₁, R₂, Q₁, and Q₂ with >N-. Express organic residue required to form a nitrogen content heterocycle group, and; and Q₄, Nonmetallic atoms required to form the hydrocarbon ring of 1 member - 5 members or 3 members - 5 member heterocycle which contain in a ring at least one hetero atom chosen from 3 members - 5 member hydrocarbon ring or N, O, S, and P are expressed. Especially a desirable thing is a case where Q₁ and Q₂ express an alkyl group, an aryl group, or a heterocycle group respectively, and R₂ expresses aryl or a tert-alkyl group.

[0181] A desirable yellow coupler is a coupler of the general following structural formula.

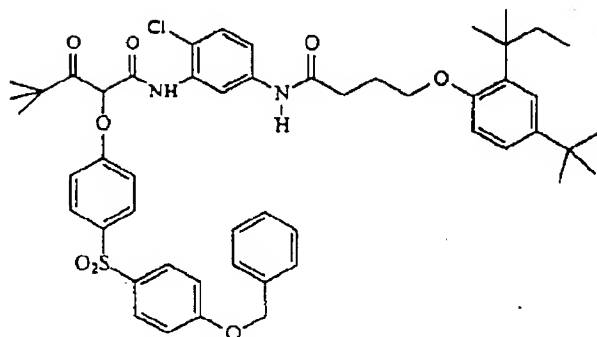
[0182]

[Formula 22]

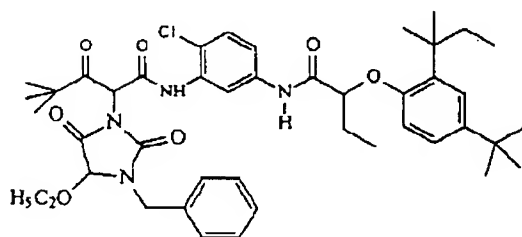
Y-1



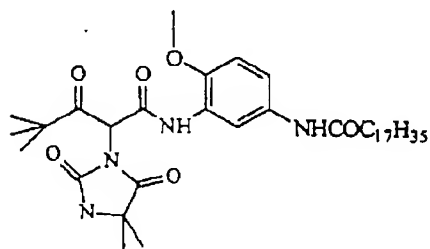
Y-2



Y-3

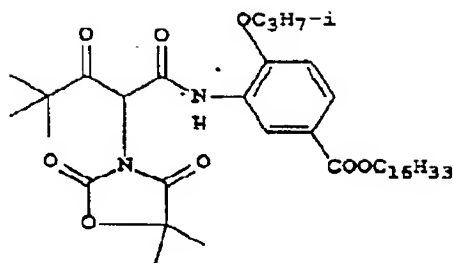


Y-4

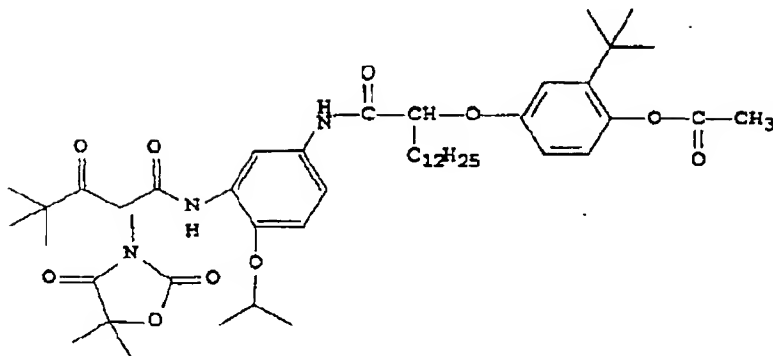


[Formula 23]

Y-5



Y-6



[0183] In this invention, if it does not refuse, any basis which does not destroy the characteristic required for the use of a photograph is contained especially in the substituent replaced on a molecule irrespective of whether it is replaced or it has not replaced. The term "basis" shall also include the replaced gestalt further at the single or multiple basis mentioned not only by the gestalt which is not replaced [of the substituent] but by this application, when using in order to check the substituent containing replaceable hydrogen. Appropriately, the basis is halogen or may be combined with the remaining portion of the molecule with the atom of carbon, silicon, oxygen, nitrogen, Lynn, or sulfur. There are the following as the substituent. Namely, halogen, for example, chlorine, bromine, or fluoride; nitro; hydroxyl; cyano; Carboxyl; or the basis which may be replaced further, For example, the alkyl, for example, methyl, containing the alkyl of a straight chain or a branched chain, Trifluoromethyl, ethyl, t-butyl, 3-(2,4-di-t-pentylphenoxy) propyl, and tetradecyl; The alkenyl, For example, ethylene, 2-butene; Alkoxy **, for example, methoxy, and ethoxy **. Propoxy, butoxy, 2-methoxyethoxy, sec-butoxy, Hexyloxy one, 2-ethylhexyloxy, tetradecyloxy, 2-(2,4-di-t-pentylphenoxy) ethoxy **** 2-dodecyloxy ethoxy; Aryl, For example, phenyl, 4-t-butylphenyl, 2 and 4, 6-trimethyl phenyl, Naphthyl; Aryloxy, for example, phenoxy, 2-methylphenoxy, alpha- or beta-naphthyloxy and 4-tolyloxy; Carvone amide, For example, an acetamide, benzamide, butyramide, tetradecanamide, alpha-(2,4-di-t-pentyl-phenoxy) acetamide, alpha-(2,4-di-t-pentylphenoxy) butyramide, alpha -(3-pentadecylphenoxy)- Hexanamide, alpha -(4-hydroxy-3-t-butylphenoxy)- Tetradecanamide, 2-oxo pyrrolizine-1-yl, 2-oxo 5-tetradecyl pyrrolizine 1-yl, N-methyltetradecanamide, N-succinimide, N-phthalimide, 2,5-dioxo 1-oxazolidinyl, 3-dodecyl-2,5-dioxo 1-imidazolyl, and N-acetyl-N-dodecylamino, Ethoxycarbonylamino, phenoxy carbonylamino, benzyloxycarbonylamino, Hexadecyloxy carbonylamino, 2,4-di-t-butylphenoxy carbonylamino, Phenyl carbonylamino, 2,5-(di-t-pentylphenyl) carbonylamino, p-dodecyl-phenyl carbonylamino, p-toluy

carbonylamino, N-methyl ureido, N,N-dimethyl ureido, N-methyl-N-dodecyl ureido, N-hexadecyl ureido, N,N-dioctadecyl ureido, N,N-dioctyl- N'-ethyl ureido, N-phenyl ureido, N,N-diphenyl ureido, N-phenyl-N-p-toluy l ureido, N-(m-hexadecylphenyl) ureido, N,N-(2,5-di-t-BENCHIRU phenyl)-N'-ethyl ureido, and t-butylcarvone amide; A sulfonamide, For example, a methylsulfonamide, benzenesulfonamide, a p-toluy l sulfonamide, p-dodecylbenzene sulfonamide, N-methyltetradecylsulfonamide, N,N-dipropyl- sulfamoylamino hexadecylsulfonamide; sulfamoyl, for example, N-methyl sulfamoyl, N-ethyl sulfamoyl, N,N-dipropyl sulfamoyl, N-hexadecyl sulfamoyl, N,N-dimethyl sulfamoyl, N - [3-(dodecyloxy) propyl] Sulfamoyl, N - [4-(2,4-di-t-pentylphenoxy) butyl] Sulfamoyl, N-methyl-N-tetradecyl sulfamoyl, and N-dodecyl sulfamoyl; carbamoyl, for example, N-methylcarbamoyl, N,N-dibutylcarbamoyl, N-octadecylcarbamoyl, N - [4-(2,4-di-t-pentylphenoxy) butyl] Carbamoyl, N-methyl-N-tetradecylcarbamoyl, and N,N-dioctylcarbamoyl; Acyl, For example, acetyl, acetyl (2,4-di-t-amyl phenoxy), Phenoxycarbonyl, p-dodecyloxy phenoxycarbonyl, Carbomethoxy, butoxycarbonyl, tetradecyl oxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, benzyloxycarbonyl, 3-pentadecyl oxycarbonyl, and dodecyloxy carbonyl; Sulfonyl, For example, methoxy sulfonyl and octyloxy sulfonyl, tetradecyloxysulfonyl, 2-ethylhexyloxy sulfonyl, phenoxysulfonyl, 2,4-di-t-pentylphenoxysulfonyl, Methylsulfonyl, octylsulfonyl, 2-ethylhexyl sulfonyl, Dodecylsulfonyl, hexadecylsulfonyl, phenyl slufonyl, 4-nonylphenyl sulfonyl, and p-toluy l sulfonyl; sulfonyloxy, for example, dodecyl sulfonyloxy, and hexadecyl sulfonyloxy; [0184]Sulfinyl, for example, methylsulfinyl, octylsulfinyl, 2-ethylhexyl sulfinyl, dodecylsulfinyl, hexadecylsulfinyl, Phenylsulfinyl, 4-nonylphenyl sulfinyl, and p-toluy l sulfinyl; Thio, For example, ethylthio, octylthio, benzylthio, tetradecylthio, 2-(2,4-di-t-pentylphenoxy) ethylthio, phenylthio, 2-butoxy-5-t-octyl phenylthio and p-tolyl thio; An acyloxy, For example, acetyloxy, benzoyloxy one, octadecanoiloxy, p-dodecylamide benzoyloxy, N-phenylcarbamoyloxy, N-ethyl carbamoyloxy and cyclohexyl carbonyloxy; Amino **. For example, phenylanilino, 2-chloroanilino, diethylamino, dodecylamino; Imino, For example, 1-(N-phenylimide) ethyl, N-succinimide or 3-benzyl HIDANTOINIRU; phosphate, for example, dimethyl phosphate, and ethylbutyl phosphate; phosphite, for example, diethyl-, and dihexyl- phosphite;

[0185]A heterocycle group, a heterocyclic oxy group or a heterocyclic thio group, and these may be replaced respectively, And 3 which consists of at least one hetero atom chosen from a group which consists of a carbon atom and oxygen, nitrogen, and sulfur - 7 member heterocycle are contained, For example, 2-furil, 2-thienyl, 2-benzo imidazolyl oxy, or 2-benzothiazolyl; they are quaternary ammonium, for example, triethyl ammonium,; and silyloxy, for example, trimethylsilyloxy.

[0186]These substituents may be further replaced once or more by these very thing and an indicated substituent by request. A person skilled in the art can choose a specific substituent used in order to acquire the photographic property of a request used for a specific use, for example, there is a hydrophobic radical, a solubilization group, a protective group, a leaving group, or a basis that can be ****ed. Generally, although it generally has 1-36 carbon atoms up to 48 pieces and the above-mentioned basis and its substituent usually have few carbon atoms from 24 pieces, what has many numbers of carbon atoms is more nearly available according to a specific substituent chosen than according to this.

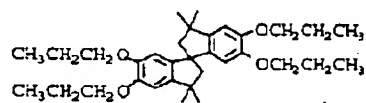
[0187]As a typical substituent of a ballast group, alkyl, aryl, alkoxy **. Aryloxy, alkylthio, hydroxy ** halogen, alkoxy carbonyl, There are aryloxy carbonyl, carboxy, acyl, an acyloxy, amino ** anilino, carvone amide, carbamoyl, alkyl sulfonyl, aryl sulfonyl, a sulfonamide, and a sulfamoyl group, and, generally, as for these substituents, it has 1-42 carbon atoms. These

substituents may be replaced further.

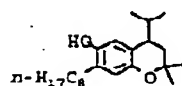
[0188]As stabilizer which can be used for these photographic elements, and a scavenger, although not limited, there are the following.

[0189]

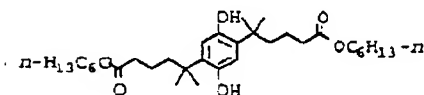
[Formula 24]



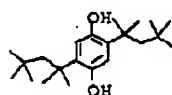
ST-1



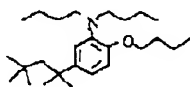
ST-2



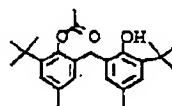
ST-3



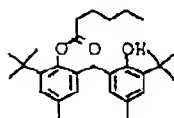
ST-4



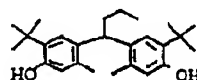
ST-5



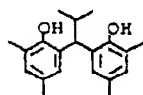
ST-6



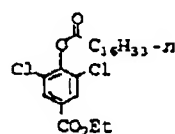
ST-7



ST-8

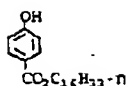


ST-9



ST-10

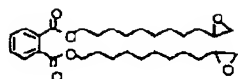
[Formula 25]



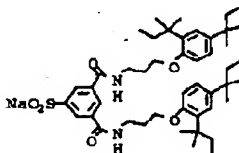
ST-11



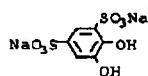
ST-12



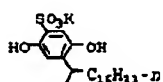
ST-13



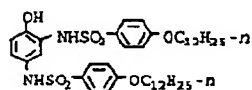
ST-14



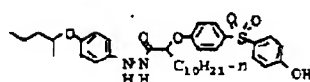
ST-15



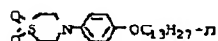
ST-16



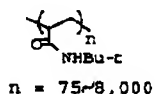
ST-17



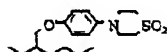
ST-18



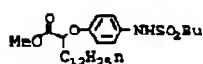
ST-19



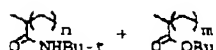
ST-20



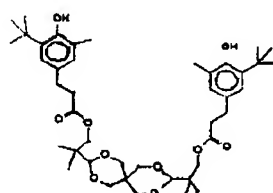
ST-21



ST-22



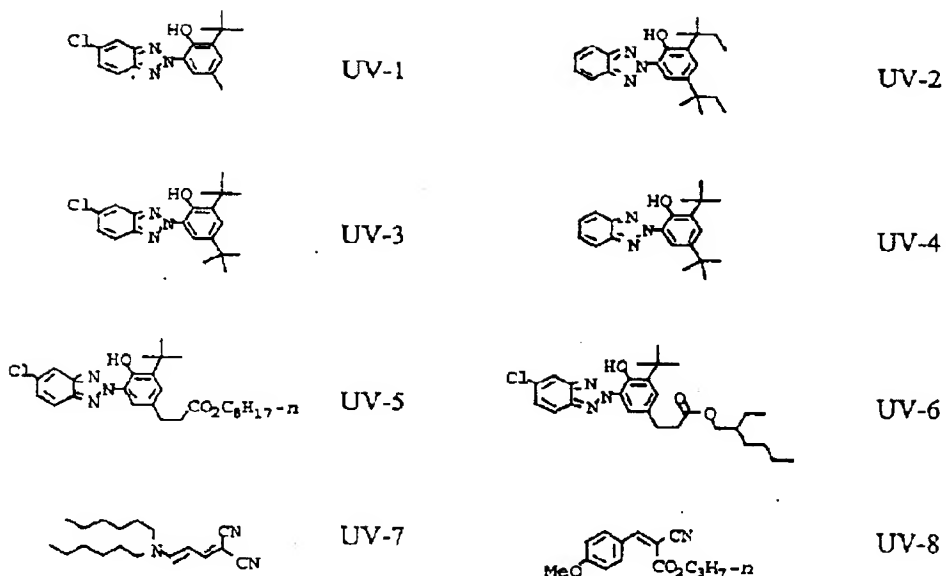
ST-23



ST-24

n:m 1:1 mw = 75~100,000

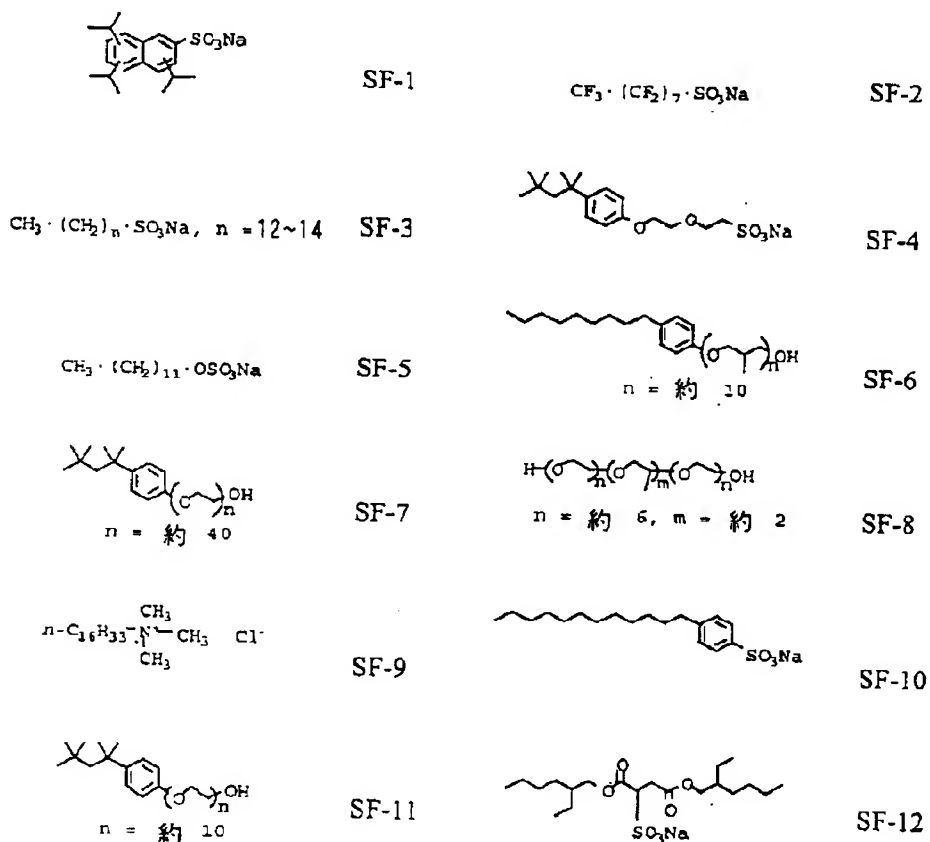
[0190]As an example of the solvent which can be used for this invention, some are following.
 Phosphoric acid tritoly The S-1 dibutyl phosphate S-2. phosphoric acid diundecyl S-3
 N,N-diethyldodecane amide S-4 N,N-dibutyldodecane amide S-5 tris (2-ethylhexyl) phosphate
 S-6 acetyl tributyl citrate S-7 2,4-di-tert-pentylphenol . S-82-(2-butoxyethoxy) ethyl acetate
 S-9 1,4-cyclohexyldimethylenescrew (2-ethylhexanoate)
 S-10[0191]A dispersed matter used for a photographic element may contain ultraviolet-rays
 (UV) stabilizer which is indicated to U.S. Pat. No. 4,992,358, 4,975,360, and 4,587,346, and what
 is called liquefied UV stabilizer. An example of UV stabilizer is shown below.
 [0192]
 [Formula 26]



[0193]The aqueous phase may contain the surface-active agent. The surface-active agent of a cation, an anion, dipolar ion, or non-ion may be sufficient as a surface-active agent. As useful surface activity, although not limited, some are following.

[0194]

[Formula 27]



[0195]It considers stabilizing a photograph dispersed matter which has the tendency for

particles to grow by using a compound [inertness / in photograph / hydrophobicity] which is indicated by U.S. Pat. No. 5,468,604 of Zengerle and others.

[0196]In a desirable mode, this invention uses a record element currently built so that a unit of at least three silver halide emulsion layers may be contained.

[0197]A suitable full color multilayer format used for a record element used by this invention is expressed with the following structure I.

[0198]

A yellow coloring matter image generation silver halide emulsion unit base material by which structure I red sensitization was carried out, by which cyan pigment image generation silver halide emulsion unit interlayer green sensitization was carried out and by which

magenta-coloring-matter image generation silver halide emulsion unit interlayer blue

sensitization was carried out[0199]A cyan pigment image generation silver halide emulsion unit by which red sensitization was carried out will be arranged most soon at a base material, a magenta-coloring-matter image generation unit by which green sensitization was carried out next is arranged, and a yellow coloring matter image generation unit by which blue sensitization was continuously carried out to the topmost part is arranged. These image generation units of each other are isolated by interlayer of hydrophobic colloid which a scavenger of a developing agent which oxidized contains and prevents color contamination. A silver halide emulsion which satisfies the above-mentioned particles and requirements for a gelatin deflocculant is contained in any one or its combination of the above-mentioned emulsion layer unit. As a useful multicolor and multilayer format of an addition used for an element of this invention, there is a structure which is indicated to U.S. Pat. No. 5,783,373. Such a structure by this invention contains at least three sorts of silver halide emulsions which consist of high chloride particles which at least 50% of surface area is divided by {100} crystal faces, and contain a dopant of class (i) and (ii) as mentioned above respectively. These emulsion layer units contain respectively an emulsion which meets these standards preferably.

[0200]The usual feature incorporable into a multilayer (and especially multiple color) record element considered [using it for a method of this invention and] is stated to the following paragraph of research disclosure quoted previously and the item 38957.

XI. Arrangement XII. of a layer and a layer Feature XIII. which can be used only for a color negative Color positive XIV. obtained from a feature B. color reversal C. color negative which can be used only for a color positive The feature which make it easy to scan [0201]A record element containing a radiant ray susceptibility quantity chloride emulsion layer by this invention, it can be alike as usual and an optical print can be performed, or according to the specific mode of this invention, a suitable source of a high energy radiant ray generally used by the electronic printing method can be used, and imagewise exposure can be performed in pixel unit mode. It is conveniently supplied by beam from laser which ultraviolet, a visible and infrared field, and an electron beam radiant ray of an electromagnetic spectrum are contained in a gestalt of suitable chemical rays of energy, and contains one or more sorts of light emitting diodes, gas lasers, or solid-state lasers in it. exposure -- mono- chromatic and orthochromatic-- chromatic -- or -- pan -- it is chromatic exposure. For example, when a record element is a multilayer multicolor element, the element can perform exposure with laser of a suitable spectrum radiant ray which is susceptibility, for example, infrared rays, red, and green or blue wavelength, or a beam of a light emitting diode. A multicolor element which generates coloring matter of cyanogen, magenta, and yellow can be used as a function of exposure of a portion with a separate electromagnetic spectrum containing at least two portions of an infrared region as indicated by previously

quoted U.S. Pat. No. 4,619,892. Exposure up to 2000 nm is one of suitable exposure, and exposure up to 1500 nm is preferred. A suitable light emitting diode and a laser source marketed are publicly known, and is marketed. Ordinary temperature, an elevated temperature or low temperature and/or ordinary pressure, and imagewise exposure in high voltage or low pressure, a method (for example, T. H. James and The Theory of the Photographic Process -- the 4th edition) of the usual sensitometry it is explained in Macmillan, 1977 year, 4.6.17.18, and Chapter 23 -- **** -- it can use by useful response within the limits of a record element measured.

[0202] Anionic $[MX_xY_yZ_z]$ Six-coordinate complex [Among a formula, M is metal (preferably iron, a ruthenium, or iridium) of eight fellows or nine fellows, and; X is halide or pseudo-halide (preferably Cl, Br, or CN), x is 3-5; Y is H_2O , y is 0 or 1, and; L is an organic ligand of C-C, H-C, or C-N-H, It was observed that it is wonderfully effective although latent image keeping (LIK) is improved again for z to reduce change of high intensity reciprocity law failure (HIRF) which is 1 or 2], low intensity reciprocity law failure (LIRF), and heat sensitivity. When used by this application, HIRF is an inharmonious measure of photographic property when a light exposure is equal, but the ranges of exposure time are $10^{-1} - 10^{-6}$ second. Although LIRF is an inharmonious measure of photographic property when a light exposure is equal, the ranges of exposure time are $10^{-1} - 100$ seconds. Although these advantages could generally suit to a particulate structure of a face-centered cubic lattice, a most conspicuous improvement was observed in a high chloride emulsion (> 50 -mol %, preferably ≥ 90 -mol %). An organic ligand of desirable C-C, H-C, or C-N-H is the aromatic heterocycle of a type indicated to U.S. Pat. No. 5,462,849. Organic ligands of most effective C-C, H-C, or C-N-H are azoles and azines, these have not been replaced, or alkyl and alkoxy ** contain a substituent of a halogenide, and the alkyl part has 1-8 carbon atoms. As desirable azoles and azines, there are thiazoles, thiazoline, and pyrazines especially.

[0203] Quantity or a level of a chemicals radiant ray of high energy added to a recording medium by a source of exposure, Generally it is $10^{-7} J/m^2$ (10^{-4} erg / cm^2) at least, Generally it is within the limits of about $10^{-7} J/m^2$ (10^{-4} erg / cm^2) - $10^{-6} J/m^2$ (10^{-3} erg / cm^2), There are many things of $10^{-6} J/m^2$ (10^{-3} erg / cm^2) - $10^{-1} J/m^2$ (10^2 erg / cm^2) within the limits. Exposure of a record element in the mode of a pixel unit known for conventional technology asserts only very short time. General maximum exposure time is till 100 microseconds, there are many things by 10 microseconds, and there are many things by only 0.5 microsecond. 1-time exposure or multiple exposure of each pixel is considered. Picture element density changes widely and is obvious to a person skilled in the art. Although a picture becomes much more sharp, a device becomes complicated and it becomes a high cost, so that picture element density is high. Picture element density used for the usual electronic printing method of a type indicated to this application does not exceed a 10^7 pixel / cm^2 , and, generally is within the limits of about $10^4 - 10^6$ pixel / cm^2 . . Considered the various features and a component of a system including the feature of record elements, such as a source of exposure, exposure time, an exposure level, and picture element density. An evaluation result of the quality continuous tone color electronic printing method which uses silver-halide-photography photographic paper, Firth et al., A Conti-nuous-Tone Laser Color Printer, Journal of Imaging Technology, and 14 volume 3 item 1988 year 6 It is provided in the moon. This literature is applied to this application. By high energy beams previously shown in this application, such as a beam of a light emitting diode or laser. Details of the usual electronic printing method including scanning a record element are indicated to U.S. Pat. No. 5,126,235 of Hioki, the European patent laying-open-of-application gazette 479167A No. 1, and the 502508A1 No.

[0204]If imagewise exposure is made, a record element will be processed by the useful usual method, and a picture which can be viewed will be acquired. Processing of this kind is explained to the following paragraph of research disclosure quoted previously and the item 38957.

XVIII. System XIX. of chemical development Development XX. Desilvering, washing, rinse, and stabilization [0205]A developing agent useful although it is used for material of this invention is a developing agent of a homogeneous item. This homogeneous color development strong solution of an item is manufactured using a step of the following strict order.

[0206]At the first step, solution of a suitable color development chief remedy is prepared. Generally this color developing agent is a gestalt of sulfate. Suitable ion of an alkaline metal of quantity which an antioxidant of a color development chief remedy and a base of an alkaline metal provide as other ingredients of this solution (it is the quantity of a stoichiometrical ratio at least to the above-mentioned sulfate ion), And an organic solvent of hydroxy group content of water miscibility [inertness / as a photograph] or water solubility may be put in. This solvent exists in the last strong solution by concentration that water / organic solvent ratio becomes about 15:85 – the abbreviation 50:50.

[0207]In this environment where especially alkalinity is high, alkali metal ion and sulfate ion generate sulfate, and that salt precipitates under existence of an organic solvent of hydroxy group content. The sulfate which precipitated can be easily taken out next using suitable fluid / solid phase separation method (filtration, centrifugal separation, or a decantation is included). When an antioxidant is a liquefied organic compound, two phases may generate, it ranks second and the precipitation can be taken out by throwing away an aqueous phase.

[0208]A color development strong solution of this invention contains one or more sorts of color development chief remedies which the technical field concerned may be sufficient as and are known with a gestalt which oxidized, and reacts to a coloring-matter-generating color coupler within material processed. Although not limited, as such a color development chief remedy Aminophenols. There are p-phenylene diamines (especially N and N-dialkyl p-phenylene diamines), these are common knowledge in the technical field concerned -- for example, the European patent laying-open of application 0434097A No. (1991 year 6 moon 26-day public presentation) 1 -- and -- said -- it is indicated to No. 0530921A1 (1993 year 3 moon ten-day public presentation). As for a color development chief remedy, it is useful to have one or more water solubilization groups as known for the technical field concerned. Another details of this kind of material are research disclosure and 38957 No. 592 -639. It is provided for a page (1996 year 9 moon). Research disclosure, England P0107DQ Hampshire state em ZUWASU North Street 12 It is a publication of Kenneth Mason Publications Ltd. of the Dudley Haus whereabouts (the U.S. 10011 New York State New York 19 No. street waist.). It can obtain also from Emsworth Design Inc. of the 121 whereabouts.

[0209]Although not limited, as a desirable color development chief remedy N,N-diethyl p-Feni range AMINSARU Fet (KODAK color development chief remedy CD-2), 4-amino-3-methyl-N-(2-methanesulfon amide ethyl) aniline sulfate, 4-(N-ethyl-N-beta-hydroxyethylamino)-2-methylaniline sulfate (KODAK color development chief remedy CD-4), p-hydroxyethyl ethylamino aniline sulfate and 4-(N-ethyl-N-2-methanesulfonylamino ethyl)-2-methylphenylenediamine sesquisulfate (KODAK color development chief remedy CD-3), There are 4-(N-ethyl-N-2-methanesulfonylamino ethyl)-2-methylphenylenediamine sesquisulfate etc., and it understands easily for a person skilled in the art.

[0210]In order to protect a color development chief remedy so that it may not oxidize, generally

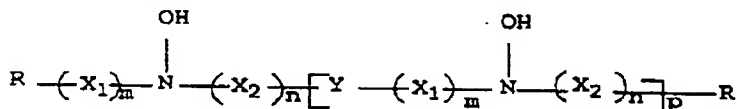
one or more sorts of antioxidants are gone into a color development chief remedy. Both of the antioxidants, inorganic and organic, can be used. although a useful antioxidant of various sorts is known and it is not limited -- SURUFITTO (for example, sodium sulfite.) Potassium sulfite, sodium bisulfite, potassium metabisulfite, etc., Hydroxylamine (and the derivative), type hydrogen, and hydrazide. There are amino acid, ascorbic acid (and the derivative), hydroxamic acid, aminoketone, monosaccharide, polysaccharide and monoamines, polyamine, quarternary ammonium salt, nit ROKISHI radical, alcohols, and oxime. 1,4-cyclohexa dione is useful as an antioxidant. By request, a mixture of a compound of antioxidant origin of congener or different species can also be used.

[0211]U.S. Pat. No. 4,892,804 which quoted especially a useful antioxidant previously, for example, 4,876,174 -- said -- it is the hydroxylamine derivative which is written in the 5th, 354, No. 646, 5,660,974, and a U.S. Pat. No. 5,646,327 specification of Burns and others. Many of these antioxidants are mono- and di-alkyl hydroxylamine, and they have one or more substituents in an alkyl group of one side or both. As useful alkyl substituent, there are solubilization substituents, such as sulfo, carboxy, an amino ** sulfonamide, carvone amide, and HIDOROKISHI, especially.

[0212]Mono- or di-alkyl hydroxylamine which has one or more hydroxy substituents in one or more alkyl groups may be sufficient as the above-mentioned hydroxylamine derivative still more preferably. This kind of typical compound is indicated as a compound expressed with the following structural formula I to U.S. Pat. No. 5,709,982 (Marrese et al.), for example.

[0213]

[Formula 28]



[0214]The inside of a formula, R -- hydrogen; -- 1-10 carbon atoms. It is replaced or whether it is replaced Or unreplaced cycloalkyl group;. [which it has] [which has / whether is replaced or / an alkyl group;1-10 piece unreplaced carbon atom] [which has a hydroxyalkyl group;5-10 piece unreplaced carbon atom] or [or / which has 6-10 carbon atoms in an aromatic core / being replaced] -- or it is an unreplaced aryl group.

[0215] X_1 is $-\text{CR}_2(\text{OH})\text{CHR}_1-$, and X_2 is $-\text{CHR}_1\text{CR}_2(\text{OH})-$, The inside of a formula, R_1 and R_2 independently. hydrogen; -- hydroxy; -- it has one piece or two carbon atoms -- it is replaced or has alkyl group;1 piece or two unreplaced carbon atoms -- it is replaced or both unreplaced hydroxyalkyl group; or R_1 , and R_2 . A carbon atom required to be replaced or complete the ring structure of the saturation of unreplaced 5 members - 8 members or an unsaturation is shown.

[0216]or [in which Y has at least four carbon atoms / being replaced] -- or it being an unreplaced alkylene group and, and it has even carbon atoms or, as for Y, the sum total has even carbon atoms and oxygen atoms during a chain -- it is replaced, or it is a divalent unreplaced aliphatic group, however the aliphatic group has at least four atoms during a chain.

[0217]In the structural formula I, m, n, and p are zero or 1 independently. Preferably, m and n are 1 respectively and p is zero.

[0218]As a specific di-substitution hydroxylamine acid-ized inhibitor, Although not limited, N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)hydroxylamine, There are N,N-bis(2-methyl-2,3-dihydroxypropyl)hydroxylamine and N,N-bis(1-hydroxymethyl-2-hydroxy-3-phenylpropyl)hydroxylamine. A compound of the

above-mentioned beginning is preferred.

[0219]

[Example]The following example shows operation of this invention. These examples tend to cover no possible change of this invention. A quantity part and especially percentage are mass bases unless it refuses.

[0220]Example 1 -- in this example, the coat of the cellulose paper base of an image formation grade was carried out using two coating solutions. One solution contained starch (coating 1) and the another side solution contained the mixture of starch and a hollow sphere polymer bead (coating 2). This invention was compared with the cellulose paper base of the non-coat of a general image formation grade. This example will show that the smoothness of a paper base is greatly improved as compared with the paper of contrast, if a hollow sphere bead is added to this paper.

[0221]The cellulose paper base of the image formation grade used for this example is as follows. The pulp for image formation base materials was manufactured using the standard Fourdrinier machine and the mixture of the almost bleached hard wood craft textiles. The ratio of textiles mainly comprises the bleached poplar (38%), and the maple/Buna (30%), and a little hippos (18%) and softwoods (7%). Fiber length shortened to the low of disk beating with from the 0.73-mm mass mean fiber length when it measures by Kajaani FS-200 to the level indicated in the **** table I for conical beating. The fiber length of the cellulose of the generated slurry was measured using FS-200 FiberLength Analyzer (Kajaani Automation Inc.). The energy added to two conical beating used it for providing the total conical beating SNRP value continuously. By *****, use for a natural seizing agent additive and Alkyl ketene dimer 0.20% addition, Cation starch (1.0%), polyaminoamide epichlorohydrin (0.50%), polyacrylamide resin (0.18 mass %), a diaminostilbene fluorescent brightener (0.20 mass %), and sodium bicarbonate were contained. Although surface sizing using hydroxyethyl-ized starch and sodium chloride was also used, in this invention, it is not important. With the third dryer section, the bias of moisture was attached to the wire side from the right face of the sheet using proportionality desiccation (ratiodying). The temperature of the sheet was raised to 76 ** – 93 ** just before a calendar cliff and among the calendar cliff. Next, the calendar was covered for the paper to the density 1.17 of appearance. The manufactured paper base is [basis weight] 0.1524 mm in thickness in 178g[/mm] ².

The moisture level after carrying out a calendar cliff was 7.0 to 9.0 mass %.

[0222]The coat of the above-mentioned cellulose paper base was carried out by the aquosity coating 1 and 2 indicated to Table I. The hollow sphere paints (coating 1 and 2) used for this invention were Rohm and HaasRopaque HP-1055. This coating was applied using 2-mill knife. Rohm andHaas Ropaque HP-1055 Hollow sphere paints had an average core diameter of 0.82 micrometer, and the average shell thickness of 0.09 micrometer. Then, the coating 1 and 2 was dried for 2 minutes at 100 **. The contrast sample was a non-coat sample of the above-mentioned cellulose paper base.

[0223]

[Table 1]

表 I

コーティング	スターチ (質量%)	中空球体顔料 (質量%)
1	100	0
2	50	50

[0224]After applying the coating 1 and 2 to this base paper, the calendering of the example of this invention and the example of contrast was carried out by the temperature of 80 **, and pressure 1900 MPa/cm using the steel steel calendar. The calendering of the example of this invention and the example of contrast was carried out by a part for 30-m/.

[0225]The low frequency surface roughness or orange peel of the base paper was measured by Federal Profiler. A Federal Profiler device consists of electric-ized drive nip which is in contact with the top face of the substrate. The micrometer assembly was hung on the substrate. The reference list side which can measure sample thickness is prepared for the end of a micro spindle. Since this flat surface is 0.95 cm in diameter, it carries out the bridge of all the detailed granularity of the upper surface of a sample. The ** positions on the title of the substrate surface directly under a spindle are semi-spherical needles which the gauge head is moving. This needle answers local surface change, when a sample moves through a gauge. The radius of a needle relates to the amount of space which can be sensed. The output of a gauge amplifier is digitized to 12 bits. Sample rates are 500 measurement counts per 2.5 cm. The granularity average of ten data points is indicated to Table II per each base fluctuation. Surface roughness can be measured by TAYLOR-HOBSONSurtronic 3 provided with the ball chip of the diameter of 2 micrometer with the spatial frequency of 200 cycles / mm - 1300 cycles / mm. Output Ra of TAYLOR-HOBSON origin or "a granularity average" had the built-in and cutoff filter which are the units of mum and refuse all the sizes over 0.25 mm. The granularity average of ten data points is indicated to Table II per each change.

[0226]

[Table 2]

表 II

コーティング	平均低周波数粗さ (μm)	平均高周波数粗さ (μm)
1	0.45	0.7
2	0.34	0.55
対照	1.22	1.01

[0227]The surface roughness result of Table II shows that the surface roughness of image formation grade paper is reduced greatly by carrying out the coat of the surface of paper. The hollow sphere paints were able to reduce low frequency granularity and high-frequency granularity substantially as compared with contrast (non-coat paper). Although granularity was

reduced by the grade that starch coating is also smaller than hollow sphere paints, it is [the extent] still large. In the gloss of the photographic printing paper when the coat of the hollow sphere paints coat paper is carried out together with a silver halide image formation layer, the low frequency in a base paper and the fall of the high-frequency surface roughness average produced the desirable improvement perceptually. This surface roughness improvement is important at the point that the gloss of a picture has been improved exceeding the range in which present is possible with the traditional photographic paper substrate.

[0228]The image formation paper base which has 0.20–0.60 micrometer of low frequency surface roughness and the 0.30–0.95–micrometer high-frequency average of roughness height has the big commercial value for the consumers who like a gloss image. Finally, since the smoothness of this base paper improves as compared with the image formation quality base paper of conventional technology, the smooth base paper of this invention can also be used for improving the gloss of an ink jet image, a thermal coloring matter transfer picture, and an electro photography picture.

[0229]Other desirable modes of this invention are indicated below.

(Mode 1) The image formation element of this invention in which a paper base has the rigidity which is 80 to 250 milli Newton.

(Mode 2) The image formation element of this invention in which a paper base has the thickness which is 100–200 micrometers.

(Mode 3) The image formation element of this invention in which a paper base has the opacity of at least 88.

(Mode 4) The image formation element of this invention in which a paper base has a modulus ratio of a lengthwise direction to the transverse direction of 1.2–1.95.

(Mode 5) The image formation element of this invention in which a paper base has the brightness of at least 85.

[0230]Although the desirable specific mode was quoted and this invention was indicated in detail, it will be understood that various change and reconstruction are possible at the pneuma of this invention and within the limits.

[0231]

[Effect of the Invention]This invention provides the improved paper for image formation elements. Especially, it is still smoother, and this invention is much more opaque, and provides the improved paper for image formation elements which is low cost.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-133933
(P2001-133933A)

(43) 公開日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 C 1/775		G 0 3 C 1/775	
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B
		D 2 1 H 21/54	
D 2 1 H 21/54		G 0 3 G 7/00	1 0 1 M
G 0 3 G 7/00	1 0 1	B 4 1 M 5/26	H
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 51 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-273350 (P2000-273350)

(22) 出願日 平成12年9月8日 (2000.9.8)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 3 9 2 9 5 0

(32) 優先日 平成11年9月9日 (1999.9.9)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ
チェスター, ステイト ストリート343

(72) 発明者 ミシェール マリー オークランド
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14502,
メイスドン, スマグラース シーブイ.
625

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成要素

(57) 【要約】

【課題】 表面特性が改良された画像形成材料を提供すること。

【解決手段】 画像形成層、及び200サイクル/mm～1300サイクル/mmの空間周波数で上部表面粗さが0.30～0.95 μmであるセルロース紙基材を含んでなる画像形成要素。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 画像形成層、及び 200 サイクル/mm～1300 サイクル/mm の空間周波数で上部表面粗さが 0.30～0.95 μm であるセルロース紙基材を含んでなる画像形成要素。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は画像形成材料に関する。本発明は、好ましい形態で、写真印画紙用の基材材料に関する。

【0002】

【従来の技術】写真印画紙を製造する際、基材紙に、ポリオレフィン樹脂、一般にポリエチレンの層が塗布されることは公知である。この層は基材紙に防水性を付与するはたらきがありかつ感光層が形成される平滑な表面を提供する。その平滑表面の形成は、ポリオレフィン樹脂が流延される冷却ロールの粗さ、基材紙表面に塗布される樹脂の量及び基材紙の粗さによって左右される。表面を改善するためにポリオレフィン樹脂を添加すると、その製品はコスト増となるので、より平滑な基材紙を作製して写真印画紙の光沢を改善できるならば望ましいであろう。

【0003】一般的な写真グレードのセルロース紙基材には、0.30～6.35 μm の範囲の空間周波数の特に不快な粗さがある。この空間周波数の範囲内で 0.50 μm より大きい平均表面粗さは消費者にとって不快である。0.50 μm より大きい視覚粗さは通常、「オレンジピール」と呼ばれている。粗さが 1.10 μm より小さく空間周波数が 200 サイクル/mm～1300 サイクル/mm である画像形成要素は、平滑であるとみなされ、一般に光沢画像と定義されている。

【0004】従来の写真印画紙は薬剤を含有し、紙繊維に本来的に無い一定の特性を印画紙に与える。この薬剤には、湿潤強度及び感想強度を改善するとして当該技術分野で公知の材料を含む。基材紙に重ねた積層二軸延伸ポリオレフィンシートを有する写真印画紙は、一般的に従来の写真印画紙を超える改良された引張強度を有するので、この印画紙に湿潤強度と乾燥強度を追加すると、この製品がコスト増となり好ましくない。基材紙を湿潤強度及び乾燥強度をもたない樹脂から作製できるならばそれは非常に好ましい。

【0005】Bourdelaïs等の米国特許第 5,866,282 号には、二軸延伸ポリオレフィンシートが積層された複合体支持材料を、写真画像形成材料として利用することが提案されている。この米国特許第 5,866,282 号では、二軸延伸ポリオレフィンシートをセルロース紙に押し出し積層して、ハロゲン化銀の画像形成層の支持体を製造する。米国特許第 5,866,282 号に記載されている二軸延伸シートは、白色顔料を含有する同時押し出し層と組み合わせたマイクロボイド形成層を有し

ている。米国特許第 5,866,282 号に記載されている複合体画像形成支持構造体は、セルロース紙にコートされた流延溶融押し出しポリエチレン層を使用する従来技術の写真印画紙画像形成支持体より、耐久力があり、シャープでありかつより明るい反射画像を提供することが見出されている。米国特許第 5,866,282 号の紙基材の表面粗さを、当該画像形成要素の表面上に再現する。

【0006】米国特許第 5,244,861 号には、基材紙に積層された二軸延伸ポリプロピレンを、感熱色素転写画像形成用の反射画像形成受容層として利用することが提案されている。本発明は、感熱色素転写画像形成法用に優れた材料を提供するが、ハロゲン化銀及びインクジェットのようなゼラチンベースの画像形成システムには使用できない。というのはゼラチン画像形成システムは湿分に対して敏感だからである。ゼラチン画像形成層は湿分に対して敏感なので、望ましくない画像形成要素のカールを生じる。画像形成要素のカールに關与する 1 つの要因は、基材紙の剛性の機械方向（以下、縦方向と呼ぶ）／機械方向に対し直角の方向（以下、「横方向」という）の比率である。伝統的な写真基材紙の機械方向／横方向剛性比は、ヤング率の比率で測定すると約 2.0 である。二軸延伸ポリオレフィンシートを基材紙に積層した複合体写真材料の場合、基材紙の縦方向／横方向剛性比が約 1.6 であれば、画像形成要素のカールを減らすのに望ましい。

【0007】感熱色素転写に使用する、セルロース紙支持体を含む受容要素が米国特許第 5,288,690 号（Warner ら）に提案されている。米国特許第 5,288,690 号のセルロース紙は、積層セルロース紙に対する感熱色素転写プリント法に存在する多くの問題を解決したが、このセルロース紙は積層セルロース写真印画紙用には好適でない。というのは、この紙は、空間周波数の範囲が 0.30～6.35 μm において望ましくない表面粗さを有しかつ米国特許第 5,288,690 号で使用されるパルプは、その他のパルプと比べて高価だからである。「オレンジピール」粗さを積層写真基材紙で最小にすることができるとは望ましい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】改善された平滑な表面を提供しそして、一層強力な写真要素を提供するのにいっそう有効な基材紙が依然として要求されている。本発明の目的は、表面特性が改良された画像形成材料を提供することである。本発明の別の目的は、光沢表面を備えた画像形成材料を提供することである。さらに本発明の目的は、より強度のある写真要素をつくる基材紙を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のこれらの目的及び他の目的は、画像形成層、及び 200 サイクル/mm～

1300 サイクル/mm の空間周波数で上部表面粗さが 0.30 ~ 0.95 μm であるセルロース紙基材を含んでなる画像形成要素で達成される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明には、当該技術分野の従来技術を超える多数の利点がある。本発明は、より平滑な表面を有し、光沢のある写真印画紙材料を提供し、溶融押出し写真ベース材料に典型的な高価な流延ロールを必要としないので、画像形成要素の商業的価値を高める。画像形成要素の平滑度を改善することによって、改善された表面の反射特性が従来技術のものよりもより鏡面であるので、反射プリント材料はより上限の高い黒を有する。さらに、白と黒の両方が改善されるので、この反射写真印画紙のコントラストが改善される。コントラスト領域の改善は、デジタル光学印刷用途における好ましくないフリンジング (fringing) の低下を示す。

【0011】もう一つの利点は、画像形成支持体の幅広ロールの切断 (slitting)、写真処理装置内での画像形成要素の打抜き及び写真仕上装置内での細断などの画像形成交換の用途で、セルロース基材紙を、横方向と縦方向の両方に切断するとき、セルロース紙ダストの発生が有意に減少することである。更なる利点は、画像を見るときに存在する裏面透き通しを低下させて、より高濃度の裏面に、使用する商標を付けさせることができる画像形成要素の不透明度を改善である。これらの利点及び他の利点は、以下の詳細な説明から明らかになるであろう。

【0012】写真グレードセルロース基材紙の平滑度を正確に規定するために、セルロース紙の表面粗さを用いて表面平滑度を定量する。平滑な表面とは、低表面粗さ値を有するものをいう。非光沢表面、即ち粗面とは、高表面粗さ値を有するものをいう。Bourdelaïs 表面粗さ連続体を、200 サイクル/mm ~ 1300 サイクル/mm の空間周波数で 0.30 ~ 0.95 μm の表面粗さとして定義する。表面粗さ 0.25 μm は溶融流延、配向ポリオレフィンの表面粗さとおおよそ等しい。表面粗さ 1.1 μm は、従来技術の写真用セルロース紙基材とおおよそ等しい。Bourdelaïs 粗さ連続体の場合、200 サイクル/mm ~ 1300 サイクル/mm の空間周波数が選択される。なぜならそれが最も知覚される表面粗さ範囲を表すからである。1500 サイクル/mm より大きな空間周波数は、画像に対してヘイズの一因となる。180 サイクル/mm より小さな空間周波数は、低周波数粗さ、即ち「オレンジピール」粗さであると考えられる。

【0013】セルロース紙 (典型的な画像形成支持体材料) にポリマー層を適用しても、一般的に、そのセルロース紙の固有の粗さを被覆するには不十分であるので、平滑な表面を備えた画像形成要素を提供するためには、平滑な紙ベースが好ましい。画像形成層、及び 200 サイクル/mm ~ 1300 サイクル/mm の空間周波数で表面

粗さが 0.30 ~ 0.95 μm であるセルロース紙基材を含んでなる画像形成要素が好ましい。なぜなら、この粗さ範囲が画像形成要素上に知覚される好ましい光沢面を提供することが分かったからである。

【0014】200 サイクル/mm ~ 1300 サイクル/mm の空間周波数で 0.30 ~ 0.95 μm の表面粗さを有する好ましい構造の一つは、球状のポリマービーズを含有するセルロース紙基材である。球状ポリマービーズは、紙製造時に形成されるセルロース紙の粗面を満たすことによって平滑表面を創出する。さらに、また球状ビーズは紙の不透明度を高め、画像を見る際の裏面透き通しを低下させる。

【0015】用語「頂部」、「上部」、「乳剤側」及び「おもて面 (face)」は、本願で使用する場合、画像形成層を保持する画像形成部材の側又はその側の方向を意味する。用語「底部」、「下側」及び「背面 (back)」は、画像形成層又は現像された画像を保持する側と反対の側の写真部材の側又はその側の方向を意味する。用語「おもて側」は、長網抄紙機のワイヤ上で形成されたセルロース紙の側と反対の側を意味する。用語「ワイヤ側」は、長網抄紙機のワイヤに隣接して形成されたセルロース紙の側を意味する。

【0016】平滑表面を有する本発明の写真用基材紙は、基材紙の上に配置された感光性材料から形成され、その後現像される画像に光沢画像を提供する。写真の技術分野では、通常、感光性層と写真用紙基材との間に防水コーティングを与える。これを行う一つの方法は、基材紙の各側に、ポリエチレンの少なくとも 1 つの被覆を設けることである。このポリエチレンは、感光性材料が現像されたとき光沢画像を形成するように、できる限り平滑な表面で被覆される。

【0017】基材紙の各側に二軸延伸ポリオレフィンシートを積層することも当該技術分野で公知である。紙を防水するこれらの方法のいずれも本発明には好適であり、各場合において、本発明の紙基材の平滑な表面は画像のために改良された表面を提供する。感光性材料を用いる写真画像形成用の基材構成に関して上述したが、本発明の基材紙をインクジェット画像、感熱転写画像、又は静電画像の形成に用いることもできる。これらの用途に用いる場合であっても、基材紙に防水性層を与えて湿度をコントロールし、強度を追加することが一般的に望ましい。これらの場合、画像を受取る層及び基材紙に対しその性質を補助する層も存在する。

【0018】好適な二軸延伸ポリオレフィンシートを、本発明の基材の頂面上のシートとして使用できる。マイクロボイドが形成されている複合体二軸延伸シートが好ましく、このシートは、コアと表面層を同時に押出し、続いて二軸延伸することによって便利に製造され、コア層に含有されているボイド形成開始材料 (void-initiating material) のまわりにボ

イドが形成される。このような複合体シートは米国特許第4,377,616号、同第4,758,462号及び同第4,632,869号に開示されている。

【0019】好ましい頂部複合体シートのコアは、このシートの全厚みの15～95%でなければならない、好ましくは全厚みの30～85%である。従って、単一又は複数の非ボイド形成表皮は、該シートの全厚みの5～85%でなければならない、好ましくは15～70%である。

【0020】「中実密度の百分率」の用語で表される、10 前記複合体シートの密度（比重）は、以下のようにして算出される。

【数1】

$$\frac{\text{複合シート密度}}{\text{ポリマー密度}} \times 100 = \text{中実密度\%}$$

中実密度（%）は45%～100%でなければならない、好ましくは67%～100%である。中実密度（%）が67%より小さくなると、その複合体シートは、引張強さが低下するため生産しにくくなる；また、そのシート 20 は物理的損傷を受けやすくなる。

【0021】頂部二軸延伸複合体シートの全厚みは、12～100 μm の範囲内であり、好ましくは20～70 μm である。全厚みが20 μm より小さいと、そのマイクロボイド形成シートは、支持体固有の非平面性を最小限にするのに十分に厚くなく、製造することがいっそう困難になる。厚みが70 μm より大きくなると、表面の平滑度と機械特性のいずれにもほとんど改善が見られず、従って、追加の材料のためにさらに費用を増やす根拠はほとんどない。

【0022】頂部二軸延伸シートは、水蒸気透過率が0.85 $\times 10^{-3}$ g/mm²/日/atmより低いことが好ましい。このようにすると、乳剤の硬化が速くなる。というのは、本発明の積層支持体が、支持体に乳剤をコートしている間、乳剤層からの水蒸気の透過速度を、著しくおそくするからである。透過速度はASTMF1249で測定される。

【0023】用語「ボイド」は本願で使用する場合、本明細書で使用する場合、気体が入っている可能性はあるが添加された固体と液体は入っていないことを意味する。仕上げ処理済のパッケージングシートのコアに残っているボイド誘導粒子は、直径が0.1～10 μm で好ましくは円形で、所望の形態と大きさのボイドを生成しなければならない。また、ボイドの大きさは、マシン方向とマシン方向に直角の方向の延伸度に左右される。ボイドは、対面して端縁が接触している2つの凹面形ディスクによって画定される形態をとることが理想的である。換言すれば、ボイドはレンズ様即ち両凸形を有している傾向がある。ボイドは延伸されるので、2つの主次元は、シートの縦方向と横方向に向いている。Z方向は 50

副次的な次元であり、ほぼ、ボイド形成粒子の断面直径の大きさである。ボイドは一般に閉じたセルである傾向があるので、ボイドが形成されたコアの一方の側から他方の側へと、ガス又は液体が通過できる開いた経路が事実上存在しない。

【0024】ボイド形成開始材料は各種の材料から選択することができ、そしてコアマトリックス重合体の質量に対して約5～50質量%の量で存在していなければならない。ボイド生成開始材料は好ましくは重合体材料で構成されている。重合体材料を使用する場合、その重合体材料は、コアマトリックスが製造されている重合体と熔融混合することができ、かつ生成した懸濁物が、冷却されると分散された球状粒子を形成できる重合体である。その例としては、ポリプロピレン中に分散されたナイロン（商標）、ポリプロピレン中に分散されたポリブチレンテレフタレート、又はポリエチレンテレフタレート中に分散されたポリプロピレンがある。その重合体が前成形され、次いでマトリックスポリマーにブレンドされる場合、重要な特性はそれら粒子の大きさと形態である。

【0025】球体が好ましく、それは中空又は中実でもよい。これらの球体は以下の架橋重合体から製造される。すなわち、一般式： $\text{Ar}-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$ （式中、Arはベンゼンシリーズの芳香族炭化水素残基又は芳香族ハロ炭化水素残基を表し、そしてRは水素又はメチル残基である）で表されるアルケニル芳香族化合物並びに、式： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')-\text{C}(\text{O})(\text{OR})$ （式中、Rは水素及び約1～12個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、そしてR'は水素及びメチルからなる群から選択される）で表される単量体を含むアクリレート型単量体からなる群から選択される部材の架橋重合体類；塩化ビニルと塩化ビニリデン、アクリロニトリルと塩化ビニル、臭化ビニル、式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{O})\text{COR}$ （式中、Rは2～18個の炭素原子を有するアルキル基である）で表されるビニルエステルの共重合体；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸、オレイン酸、ビニル安息香酸；テレフタル酸及びジアルキルテレフタル酸又はそのエステル生成誘導体と、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ （式中、nは2～10の範囲内の整数である）で表わされる一連のグリコールとを反応させることによって製造され、その重合体分子内に反応性オレフィン結合を有する合成ポリエステル樹脂であって、反応性オレフィン不飽和部分を有する第二の酸又はそのエステル及びそれらの混合物を20質量%まで共重合されているポリエステル樹脂；から選択される。そして架橋剤はジビニルベンゼン、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジアルキルマレート、ジアルキルフタレート及びそれらの混合物からなる群から選択される。

【0026】上記架橋重合体を製造するのに用いる一般

的な単量体の例としては、スチレン、アクリル酸ブチル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、エチレングリコールジメタクリレート、ビニルピリジン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、ビニルベンジルクロリド、塩化ビニリデン、アクリル酸、ジビニルベンゼン、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、ビニルトルエンなどがある。架橋されるポリマーとしてはポリスチレン又はポリ（メチルメタクリレート）が好ましい。架橋される重合体がポリスチレンで架橋剤がジビニルベンゼンであることが最も好ましい。

【0027】当該技術分野で公知の方法では、広い粒径分布を特徴とする大きさが不均一な粒子が得られる。得られたビーズは、元の粒径分布の範囲にわたって広がっているビーズを選別することによって分類することができる。凝集が制限される懸濁重合のような他の方法によれば、大きさが非常に均一な粒子が直接得られる。

【0028】ボイド形成開始材料は、ボイドを形成しやすくする薬剤でコートしてもよい。好適な薬剤又は滑剤としては、コロイドシリカ、コロイドアルミナ、及び酸化スズや酸化アルミニウムなどの金属酸化物がある。好ましい薬剤はコロイドシリカとアルミナであり、最も好ましいのは、シリカである。薬剤のコーティングを有する架橋重合体は、当該技術分野で公知の手順で製造できる。例えば、薬剤を懸濁液に添加する通常の懸濁重合法が好ましい。薬剤としては、コロイドシリカが好ましい。

【0029】ボイド形成開始粒子は、中実もしくは中空のガラス球、金属もしくはセラミックのビーズ、又はクレイ、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどの無機粒子を含む無機球体でもよい。重要なパラメータは、その物質がコアマトリックスの重合体と化学的に反応して以下の問題を1つも起こすことがないことである。すなわち（a）マトリックス重合体の結晶化の動力学的変化（配向が困難になる）、（b）コアマトリックス重合体の破壊、（c）ボイド形成開始粒子の破壊、（d）ボイド形成開始粒子のマトリックス重合体への接着、又は（e）毒性の又は、濃色の部分などの望ましくない反応産物の発生である。ボイド形成開始材料は、写真的に活性であってはならず又は二軸延伸ポリオレフィンシートを利用する写真要素の性能を劣化させてはならない。

【0030】乳剤の方に向いた頂部側の二軸延伸シートの場合、その二軸延伸シートの熱可塑性重合体及び好ましい複合体シートのコアマトリックス重合体の好適なクラスはポリオレフィン重合体を含んでいる。乳剤の方を向いている頂部側の二軸延伸シート用に好適なポリオレフィンとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ポリスチレン、ポリブチレン及びそれらの混合物がある。プロピレンとエチレン（ヘキセン、ブテン及びオクテンなど）の共重合体を含むポリオレフィン共重合体も有用である。ポリプロピレンが好ましい

が、それはコストが低くかつ所望の強度特性を有しているからである。

【0031】乳剤の方を向いた頂部側の二軸延伸シート用非ボイド形成表皮層は、コアマトリックス用に先に挙げたのと同じ重合体材料で製造できる。コアマトリックスと同じ重合体制の単一もしくは複数の表皮又はコアマトリックスと異なる重合体組成物製の単一もしくは複数の表皮を有する複合体シートが製造できる。適合性を得るため、補助層を使用して、表皮層とコアの接着を促進することができる。

【0032】添加物を、コアマトリックス及び／又は頂部二軸延伸シートの表皮に加えて、これらシートの白色度を改善することができる。この方法には、二酸化チタン、硫酸バリウム、クレイ又は炭酸カルシウムなどの白色顔料の添加を含む当該技術分野で公知の方法が含まれる。また、この方法には、紫外線領域のエネルギーを吸収して大部分が青色光領域の光を発する蛍光剤を添加すること、又はシートの物理特性もしくはシートの生産性を改善する他の添加剤を添加することも含まれる。写真用途には、わずかに青味を帯びた白色の基材が好ましい。

【0033】乳剤の方に向いた頂部側の二軸延伸シートの同時押出し、冷却、延伸及びヒートセットは、当該技術分野で公知の、延伸シートの製造法、例えばフラットシート法又はバブル法もしくはチューブラ法によって行うことができる。フラットシート法は、混合物をスリットダイから押出し、次いでその押し出されたウェブを、冷却された流延ドラム上で冷却して、シートのコアマトリックスの重合体成分及び単一もしくは複数の表皮成分を、それらのガラス固化温度より低い温度まで冷却する方法である。その冷却されたシートを、次に、マトリックス重合体のガラス転移温度より高くしかも熔融温度より低い温度で、相互に直角の方向に伸長することによって二軸延伸する。上記冷却されたシートは、一方向に延伸し、次に第二の方向に延伸するか、又は両方向に同時に延伸してもよい。シートは、延伸した後、重合体を結晶化又はアニールするのに十分な温度まで加熱しながら、ある程度、拘束して、両伸長方向に収縮しないようにすることによってヒートセットする。

【0034】乳剤の方に向いた頂部側の二軸延伸シートに対する複合体シートは、マイクロボイド形成コアと各側に表皮層を有する少なくとも3つの層を有していることが好ましいと記載したが、二軸延伸シートの特性を変えるはたらきをする追加の層を設けてもよい。追加の層によって異なる効果も達成できる。このような層は、色味剤、帯電防止剤又は他のボイド形成剤を含有させて、独特の特性を有するシートを生産することができる。支持体及び写真要素に対する接着性又は外観が改善された表面層を有する二軸延伸シートを製造することができる。その二軸延伸押出しは、所望により、10層もの多

10

20

30

40

50

数を押出してある種の特別の望ましい特性を達成できる。

【0035】乳剤の方に向いた頂部側の二軸延伸シートに対する複合体シートは、同時押出しと延伸工程の後、又は流延と完全延伸の間に、印刷適性を含むシートの特性を改善し、蒸気バリアーを提供し、この複合体シートをヒートシール可能にし、又は支持体もしくは感光層に対する接着性を改善するために使用できるいくつかのコーティングでコートもしくは処理することができる。この例は、印刷適性を得るためのアクリル樹脂のコーティング及びヒートシール特性を得るためのポリ塩化ビニルデンのコーティングである。その他の例としては、印刷*

* 適性又は接着性を改善する、火炎処理、プラズマ処理又はコロナ放電処理がある。

【0036】マイクロボイド形成コア上に少なくとも1つの非ボイド形成表皮を設けることによって、そのシートの引張強さが増大して、シートが製造しやすくなる。また、このようにすると、シートは、すべての層にボイドを形成させて製造したときより、幅を広くし、かつ延伸率を高くすることができる。これらの層を同時押出しすると、製造工程がさらに簡単になる。

【0037】露出表面層が画像形成層に隣接している本発明の好ましい頂部二軸延伸シートの構造は下記のとおりである。

ポリエチレン露出表面層（青味剤、赤味剤及びフッ素重合体を含有）
ポリプロピレン層（24%のアナターゼ型TiO₂、蛍光増白剤及びヒンダードアミンの光安定剤（HALS）を含有）
ポリプロピレンのマイクロボイド形成層（密度：0.55 g/cm³）
ポリプロピレン層（18%のアナターゼ型TiO₂とHALSを含有）
ポリエチレン底面層

【0038】基材紙の、乳剤層に対し反対側のシートは、好適な二軸延伸重合体シートでよい。上記シートはマイクロボイドが形成されていなくてもよい。上記シートは紙裏打ち材料の頂部側のシートと同じ組成でよい。底部二軸延伸シートは、いくつかの層を含有していてもよいシートを同時に押し出し続いて二軸延伸を行うことによって便利に製造される。このような二軸延伸シートは、例えば米国特許第4,764,425号に開示されている。

【0039】底部の二軸延伸シートのコアと表皮層に用いる好適なクラスの熱可塑性重合体としては、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、セルロースエステル、ポリスチレン、ポリビニル樹脂、ポリスルホンアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリウレタン、ポリフェニレンスルフィド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアセタール、ポリスルホネート、ポリエステルイオノマー及びポリオレフィンイオノマーがある。共重合体及び/又はこれら重合体の混合物も使用できる。

【0040】底部二軸延伸重合体シートのコアと表皮層用に好適なポリオレフィンとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン及びそれらの混合物がある。プロピレンとエチレン、ヘキサン、ブテン及びオクテンなどとの共重合体を含有するポリオレフィン共重合体も有用である。ポリプロピレン類は、低コストでかつ優れた強さと表面特性を有しているので好ましい。

【0041】底部の延伸シート用に好適なポリエステルとしては、4〜20個の炭素原子を有する芳香族、脂肪族又は脂環式のジカルボン酸と2〜24個の炭素原子を有する脂肪族又は脂環式グリコールとから製造されるものがある。好適なジカルボン酸の例としては、テレフタ

20 ル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、ソディオスルホイソフタル酸及びそれらの混合物がある。好適なグリコール類の例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、他のポリエチレングリコール類及びそれらの混合物がある。このようなポリエステルは当該技術分野で周知であり、周知の方法、例えば、米国特許第2,465,319号及び同第2,901,466号に記載の方法で製造できる。連続マトリックス用の好ましいポリエステルは、テレフタル酸又はナフタレンジカルボン酸、並びにエチレングリコール、1,4-ブタンジオール及び1,4-シクロヘキサジメタノールから選択される少なくとも1つのグリコール由来の繰返し単位を有するポリエステルである。ポリ（エチレンテレフタレート）は、少量の他の単量体によって改質できるが、特に好ましい。他の好適なポリエステルとしては、スチルベンジカルボン酸などのような共酸成分の適切な量を含有させることによって製造される液晶コポリエステル類がある。このような液晶コポリエステル類の例は、米国特許第4,420,607号、同第4,459,402号及び同第4,468,510号に開示されているコポリエステルである。

【0042】有用なポリアミドとしてはナイロン6（ポリカプロラクタム）、ナイロン66（ポリヘキサメチレンアジポアミド）及びそれらの混合物がある。ポリアミドの共重合体も好適な連続相の重合体である。有用なポリカーボネートの例はビスフェノールA-ポリカーボ

ネットである。複合体シートの連続相重合体として使用するのに好適なセルロースエステルとしては、硝酸セルロース、三酢酸セルロース、二酢酸セルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース及びそれらの混合物又はその共重合体がある。有用なポリビニル樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリ（ビニルアセタール）及びそれらの混合物がある。ビニル樹脂の共重合体も利用できる。

【0043】積層基材の裏側の二軸延伸シートは、同じ重合体材料の1つ以上の層で製造することができ、又は異なる重合体組成の層で製造できる。複数層のシステムの場合、異なる重合体材料が使用されると、非適合性の重合体材料間の接着を促進して、二軸延伸シートが製造中又は画像形成要素の最終フォーマットにおいて層が破断しないようにするため追加の層が必要である。

【0044】底部二軸延伸シートの同時押出し、冷却、延伸及びヒートセットは、当該技術分野で公知の延伸シートの製造方法、例えばフラットシート法又はバブル法又はチューブラー法などで実施できる。フラットシート法は、混合材料を、スリットダイを通じて押出すか又は同時に押し出し、次に、その押出されたか又は同時に押出されたウェブを冷却された流延ドラム上で迅速に冷却して、シートの単一又は複数の重合体成分をそれらの固化温度より低い温度まで冷却する。その冷却されたシートを、次に、前記の単一又は複数の重合体のガラス転移点より高い温度で、相互に直角の方向に伸長することによって二軸延伸を行う。そのシートは一方に伸長し次に第二の方向に伸長してもよく、又は両方向に同時に伸長してもよい。該シートは、伸長した後、シートが両伸長方向に収縮しないように、ある程度、拘束しながら、重合体が結晶化するのに十分な温度まで加熱することに*

* よってヒートセットを行う。

【0045】底部二軸延伸シートの表面粗さすなわちRaは、ポリエチレンを粗い冷却ロールに対し流延することによって写真材料の裏側に製造されるような比較的微小な間隔の表面の凹凸の尺度である。表面粗さの測定値は、 μm の単位で記号Raを使用して表される許容可能な最大粗さの尺度である。本発明の写真材料の裏側の凹凸の形態について平均の粗さのRaは、各別個の場所のデータと全データの平均値との差の絶対値の合計を、サンプリングされた場所の全合計数で割り算した値である。

【0046】包装材料産業で通常使用される二軸延伸ポリオレフィンシートは通常、溶融押出しされ、次に両方向（縦方向と横方向）に延伸されて、所望の機械強度特性が付与される。二軸延伸の工程によって、一般に、 $0.23\mu\text{m}$ より小さい平均表面粗さが生じる。包装材料産業では平滑な表面に価値があるが、写真印画紙の裏側層として使用するには制約がある。基材紙の裏側に積層される二軸延伸シートは、世界中で購入され設置されている多種類の写真仕上装置内での効率的な移送を保証するため、平均表面粗さ（Ra）は $0.30\mu\text{m}$ より大きくなければならない。表面粗さが $0.30\mu\text{m}$ より小さいと、写真仕上装置内での移送は効率が低くなる。表面粗さが $2.54\mu\text{m}$ より大きいと、その表面は粗すぎるため、写真仕上装置内で移送の問題を起こし、かつその写真材料がロールに巻きとられるときに、ハロゲン化銀乳剤をエンボスし始める。

【0047】表皮層が写真要素の底部にある本発明の好ましい裏側二軸延伸シートの構造は下記のとおりである。

【0048】

中実ポリプロピレンコア

ポリプロピレン類とエチレン-プロピレン-ブチレンのターポリマーとの混合物

スチレンブタジエンメタクリレートのコーティング

【0049】また、添加物を、二軸延伸裏側シートに添加して、これらシートの白色度を改善することができる。この方法には、白色顔料、例えば二酸化チタン、硫酸バリウム、クレイ又は炭酸カルシウムなどを添加することを含む当該技術分野で公知の方法が含まれる。また上記方法には、UV領域のエネルギーを吸収して大部分が青色領域の光を発する蛍光剤、又は上記シートの物理特性又は生産し易さを改善する他の添加剤を添加することも含まれる。

【0050】画像層の反対側に、所望の表面粗さを有する積層二軸延伸シートを有している写真印画紙を成功裡に移送するため、最底部層の上に帯電防止コーティングを設けることが好ましい。この帯電防止コーティングは、写真印画紙を移送中の静電気を減らすため写真ウエ

ブ材料にコートされる当該技術分野で公知の物質を含有している。帯電防止コートの50%RHにおける好ましい表面抵抗率は 10^{-12} オーム/□より小さい。

【0051】これらの二軸延伸シートは、印刷適性を含むシートの特性を改善し、蒸気バリアーを付与し、シートをヒートシール可能にし、又は、支持体もしくは感光層への接着性を改善するために使用できるいくつかのコーティングで、同時押出しと延伸の工程の後又は流延と完全延伸との間にコート又は処理できる。このコーティングの例は、印刷適性を得るためのアクリル樹脂のコーティングとヒートシール特性を得るためのポリ塩化ビニルのコーティングである。その他の例としては、印刷適性又は接着性を改善するための火炎処理、プラズマ処理又はコロナ放電処理がある。

【0052】本発明の写真グレードセルロース紙は、二軸延伸ポリオレフィンシートを積層する基材として好ましい。ハロゲン化銀の写真システムの場合、好適なセルロース紙は、感光性乳剤層と相互に作用してはならない。本発明で使用される写真グレードセルロース紙は、画像を見ることを妨げないように「平滑」でなければならない。セルロース紙の表面粗さすなわち R_a はセルロース紙の比較的微小な間隔において存在する表面の凹凸の尺度である。表面粗さの測定値は、特定の周波数で、 μm の単位で記号 R_a を使用して表される許容可能な最大の粗さの高さの尺度である。本発明の平滑な紙の場合、長波長の表面粗さすなわちオレンジピールが問題である。紙のオレンジピール粗さを低下させることによって、画像が知覚的に好ましいことが見いだされた。本発明の紙の凹凸のある表面の形態について、直径0.95 cmのプローブを使用して紙の表面粗さを測定するので、そのプローブはすべての微小な粗さの細部をブリッジする。紙の好ましい長波長の表面粗さは空間周波数20サイクル/mm \sim 180サイクル/mmで、0.13 \sim 0.44 μm である。表面粗さが0.44 μm より大きいと、現行の写真印画紙と比べて、画質の改善はほとんど見られない。表面粗さが0.13 μm より小さいセルロース紙は製造することが困難でコスト高である。

【0053】光沢画像の場合、200サイクル/mm \sim 1300サイクル/mmの空間周波数で表面粗さが0.30 \sim 0.95 μm の基材が好ましい。表面粗さが0.25 μm より小さいと、セルロース繊維を使用して平滑な表面を製造することは難しい。表面粗さが1.05 μm を超えると、現行の技術を超える改善はほとんどない。200サイクル/mm \sim 1300サイクル/mmの空間周波数の表面粗さは、直径2 μm のボールチップを有するTAYLOR-HOBSON Surtronic 3で測定できる。TAYLOR-HOBSONからの出力 R_a すなわち「平均の粗さ」は μm の単位であり、0.25 mmを超えるすべての大きさを拒絶する内蔵カットオフフィルターを備えている。

【0054】紙シート中又は紙シート又は基材紙上にコートされた球体ポリマービーズが、200サイクル/mm \sim 1300サイクル/mmの空間周波数で、セルロース紙の表面粗さを低下させることが分かった。プラスチック、又は重合体顔料が、紙コーティングに用いられる合成非フィルム形成性ポリマーである。典型的なプラスチック顔料はスチレンを含んでなるが、プラスチック顔料を $T_g > 50^\circ C$ のコポリマーの任意のモノマーから作製してもよい。大きく分けて種類のプラスチック顔料がある。中空球体と中実ビーズである。顔料は、粒径、組成及びコア厚み（中空球体顔料の場合）によって分類される。一般的に、プラスチック顔料は球体であり、サイズ分布は非常に均一である。種々の粒径の粒子が入手可能であり、最終用途に基づいて、又は求める性能特性に

基づいて選定可能である。

【0055】プラスチック顔料から作られるコーティングをそのポリマーのガラス転移温度より下に乾燥すると、粒子は依然として球形であり、主として光散乱剤として作用する。熱可塑性顔料に熱と圧力をかけると、変形し扁平になる。表面はより平滑且つより光沢となる。水中でのポリスチレンビーズの生産メーカーには、Dow Chemical、Morton-Thiakol及びRohm and Haas が含まれる。

【0056】中空球体顔料が好ましい。なぜなら、この中空球体顔料が基材紙の粗さを低下させ、紙基材に所望の不透明度を与えるからである。中空球体顔料は空気が充満したボイドを有し、中実ビーズ顔料とは区別される。中空球体顔料を乳剤として供給してもよい。内部コアは分散物中の水で満たされている。この水は閉ざされている。即ち、この水はコーティンググレオロジーを妨げない。コーティングが乾燥すると、顔料の内部コアの水は外に拡散し、空気が詰まったキャビティを後に残す。この空気が詰まったキャビティによって、不透明度を増加するさらに光散乱する境界を可能にする。従って、中空球体顔料は中実ビーズ顔料よりもさらに不透明度に寄与することができる。スチレン-アクリルコポリマーを含む中空球体顔料が最も好ましい。なぜなら、スチレン-アクリルコポリマーは、形成時、乾燥時そしてカレンダー時に熱と機械剪断にさらしたとき、優れた表面フローを有することが分かったからである。さらに、スチレン-アクリルコポリマーは、他のポリマー系と比較してより低い圧力と温度でより平滑な表面を達成できることも分かっている。

【0057】中空球体顔料を用いると、より低い温度及び/又は圧力のところでコーティング平滑度達成できる。この仕上特徴の容易性は、仕上操作における製造寛容度を高めるのに役に立ち、現行の装置性能拡張することができる。必要とされる中空球体顔料の量はその処方に依存する。中空球体顔料を他の顔料（例えば、クレイ）と組み合わせて用いることができ、また単独で用いることができる。他の無機質顔料と組み合わせて用いる場合、中空球体顔料の比率はより低くなる。

【0058】また、カレンダーがけする前にフィラーを添加することによって、基材紙の平滑度を改善することもできる。フィラー、好ましくはクレイは、カレンダー掛けの後、紙シートの平滑度を改善する。クレイの含水特性と基材紙の平滑度との間には関係式が存在する。クレイを充填したシートを用いて得られる黒化は、クレイ粒子の平板状構造に関連する。なぜなら、立方体構造、例えば、炭酸カルシウムの顔料を充填した紙基材はカレンダー掛けのとき黒化しない。通常、クレイは水と混合され、その後、紙料に追加される。クレイの好ましい量は、5 \sim 35%である。2%より下では、平滑度の改善はほとんど無い。40%より上では、分散問題、例えば

クレイの不均一粒径等を受け始める。また、40%より上で、クレイフィラーは基材紙のモジュラスを低下させるので、画像支持体の好ましくは剛性低下を引き起す。クレイフィラーの追加の利点は、フィラー材料を含まない基材紙と比較した不透明度の改善である。不透明度の改善は、画像を見る際の裏面透き通しを低下させるので好ましい。クレイはコーティングを平滑にするポリマーの不経済性を小さくする方向に向わせるので、低コスト平滑紙基材を所望する場合は好ましい。クレイを、セル

【0059】平滑セルロース紙の好ましい坪量は117.0~195.0 g/m²である。坪量が117.0 g/m²より小さいと、写真処理装置内及びデジタルプリントハードウェア内で移送するのに必要な剛性をもっていない画像形成支持体が生成する。さらに、坪量が117.0 g/m²より小さいと、消費者の容認を得るのに必要な剛性をもっていない画像形成支持体が生成する。坪量が195.0 g/m²を超えると、画像形成支持体の剛性は、消費者には喜ばれるが、効率的な写真処理を行うための剛性の要件を超えている。坪量が195.0 g/m²を超えるセルロース紙にとって、切断できないとか不完全な打抜きなどの問題は通常の問題である。本発明の平滑紙の好ましい繊維長は0.35~0.55mmである。繊維長はFS-200 Fiber Length Analyser (Kajaani Automation Inc.)を使用して測定される。繊維長が0.30mmより短いと生産が困難であり、その結果、コスト高になる。繊維長が短くなると、一般に、紙のモジュラスが増大するので、0.30mmより短い紙の繊維長は、写真仕上げ装置内で打ち抜くことが非常に困難な写真印画紙が得られることになる。0.62mmより大きい紙の繊維長は、表面の平滑性の改善を示さなかった。

【0060】本発明の平滑なセルロース紙の好ましい密度は1.05~1.20 g/ccである。1.05 g/ccより小さいシート密度は、消費者の好む平滑な表面を提供しない。シート密度が1.20 g/ccより大きいと、製造が困難で高価なカレンダー掛けが必要になりかつ抄紙機の機械効率が損われる。

【0061】強靱な基材紙の縦方向／横方向モジュラス比は、画像形成要素のカール及び縦方向と横方向の両方の釣合のとれた剛性を制御する要因なので、二軸延伸画像形成支持体の品質にとって重要である。積層支持体を利用される基材紙の好ましい縦方向／横方向のモジュラス比は1.4~1.9である。モジュラス比が1.4より小さいと、セルロース繊維が、主として、抄紙機のヘッドボックスから出る紙料の流れと一直線上に並ぶ傾向があるので製造が困難である。この流れは縦方向の流れであり、長網抄紙機のパラメーターでわずかに打ち消さ

れるだけである。モジュラス比が1.95より大きいと、積層画像形成支持体に対し、カールと剛性の望ましい改善がなされない。

【0062】画像形成支持体の不透明度はセルロース紙にTiO₂を使用することによって改善できるので、TiO₂を含有する平滑なセルロース紙が好ましい。また、本発明のセルロース紙は、その画像を形成する品質を改善するため、当該技術分野で知られている添加物を含有させてもよい。使用されるTiO₂はアナターゼ型でもルチル型でもよい。セルロース紙に添加することが許容されるTiO₂の例は、Dupont Chemical Co.のR101ルチル型TiO₂とDupont Chemical Co.のR104ルチル型TiO₂である。写真レスポンスを改善するため他の顔料も本発明に使用することができ、タルク、カオリン、CaCO₃、BaSO₄、ZnO、TiO₂、ZnS及びMgCO₃などの顔料が有用で、単独又はTiO₂と組み合わせて使用することができる。

【0063】二軸延伸重合体シートと組み合わせて用いる場合は、実質的に乾燥強度樹脂及び湿潤強度樹脂を含まない平滑なセルロース紙が好ましい。なぜなら、乾燥強度樹脂と湿潤強度樹脂を除くと、セルロース紙のコストが低下し、製造効率を改善するからである。乾燥強度樹脂と湿潤強度樹脂を通常セルロース写真印画紙に添加して、乾燥状態の強度と、コンシューマ画像の写真仕上時に、印画紙が湿式処理薬剤中で現像される際の湿潤状態の強度を与える。本発明では、乾燥強度樹脂と湿潤強度樹脂はもはや必要とされない。なぜなら、この画像形成支持体の強度は、高強度二軸延伸重合体シートをセルロース紙の頂部と底部に積層した成果であるからである。

【0064】画像級の紙を提供するため当該技術分野で知られているパルプが本発明で使用できる。漂白された硬木化学クラフトパルプが、強さを維持しながら、明るさ、優れたスタート表面(starting surface)及び優れた地合いを提供するので好ましい。一般に、硬木の繊維は、軟木より、約1:3の比率ではるかに短い。457nmにおける明るさが90%より小さいパルプが好ましい。明るさが90%より大きいパルプが通常、画像形成支持体に使用される。なぜならば、消費者は一般に白色の紙の外観を好むからである。457nmにおける明るさが90%より小さいセルロース紙が好ましい。なぜならば、画像形成支持体の白色度が、マイクロポイド形成二軸延伸シートを本発明のセルロース紙に積層することによって改善できるからである。パルプの明るさを低下させると、必要な漂白剤の量を減らすことができるので、パルプのコストが低下しかつ環境に対する漂白剤の負荷が低下する。

【0065】本発明の平滑なセルロース紙は、標準の連続長網抄紙機で製造することができる。本発明のセルロース紙を製造するには、優れた地合いを得るため、紙繊維を高度に叩解する必要がある。これは次のようにして

本発明で達成される。すなわち、木材繊維を水中に懸濁させ、その繊維を、一連のディスク叩解ミキサー及びコンカル叩解ミキサーに接触させて、ディスク叩解による繊維の展開を、44～66KW hrs/メートルトンの全比正味叩解電力 (total specific net refining power) で実施し、次いでコンカルミキサーによる切断を、55～88KW hrs/メートルトンの全比正味叩解電力で実施し、水中の前記繊維を、多孔質の部材に当てがって水を除き、この紙をプレスとフェルトの間で乾燥させ、この紙を缶の間で乾燥し、前記紙にサイズ剤を加え、前記紙を蒸気で加熱した乾燥缶の間で乾燥し、前記紙に水蒸気を散布し、前記紙に、カレンダーロールを通過させることによって達成できる。切断の好ましい比正味叩解電力 (SNRP) は66～77KW hrs/メートルトンである。SNRPが66KW hrs/メートルトンより低いと、繊維長の低下が不十分になり平滑性の低い表面がもたらされる。SNRPが77KW hrs/メートルトンより大きいと、上記のディスク叩解の後、長網からはかせることが困難な紙料スラリーが生成する。比正味叩解電力は、次式によって計算される：(リファイナーに加えた電力KW-無負荷KW) / コンシステンシー% × 流速L/m × 0.907メートルトン/トン)

【0066】十分な平滑性を有するセルロース紙を製造するには、最終のカレンダーがけの前に紙の表面を再湿潤させることが望ましい。最終のホットカレンダー掛けの前にセルロース繊維を再度濡らすと、この紙のオレンジピール粗さを改善することが分かった。抄紙機で製造された含水量の高い紙は、再湿潤操作で加えられた水を含み、含水量が同じ紙よりはるかに容易にカレンダーされる。これはセルロースによる水の吸収の不可逆性が原因である。しかし、高含水量の紙をカレンダーがけするとロール焼けを起こして、繊維から得られる透明な状態が、繊維相互の接触によって押しつぶされる。その押しつぶされた領域は反射光が少ないため暗く見えるので、カラー印画紙用の基材のような画像形成用途では望ましくない状態である。紙を機械で乾燥した後、紙の表面に水分を添加することによって、高水分でのカレンダーがけの利点を保持しながら、ロール焼けの問題を避けることができる。機械でカレンダーがけする前に表面水分を加えるのは、表面の繊維を柔軟にすることを目的とし、紙の内側の繊維を柔軟にすることを目的としていない。高い表面含水量でカレンダーがけされた紙は一般に、いっそう高い強さ、密度、光沢、耐加工薬品性を示し、これらのことはすべて、画像形成支持体にとって望ましいことであり、従来技術の写真印画紙の基材より知覚的に好ましいことを示している。

【0067】紙の表面を湿潤させる方法がいくつかある。機械ローラーによって、又は静電界によるエーロゾルミストで水を加える2つの方法が当該技術分野で知ら

れている。上記の方法は、水が、紙の表面層に浸透して紙の上面層で均一になるようにするには滞留時間が必要であり、従ってウェブの長さが必要である。それ故、このような上記システムは、紙が歪曲したり、汚点がついたり及び膨潤することなしに水分を補正することが困難である。紙の表面層を、最終のカレンダーがけを行う前に再湿潤させる好ましい方法は、水蒸気ホイル (foil) を使用することによる方法である。水蒸気ホイルは、制御された大気内の飽和水蒸気を使用して、水蒸気を紙の表面層に浸透させて凝縮させる。水蒸気ホイルは、カレンダーがけロールの圧力ニップの前で本発明の紙を加熱して湿潤させるため、カレンダーがけする前に、光沢と平滑性がかなり改善される。セルロース紙の表面層の制御された水蒸気湿潤を行うことができる市販システムの一例は、Pagendam Corp. が製造する「Fluidex System」である。

【0068】水蒸気を散布してカレンダーをかけた後の平滑なセルロース紙の好ましい含水量は7～9質量%である。水分のレベルが7質量%より低いと、最終坪量に到達するのにより多くの繊維を必要とするので、製造コストがいっそう高くなる。水分のレベルが10%より高いと紙の表面層が劣化し始める。紙の表層を水蒸気ホイルで再湿潤させた後、その紙を巻き取る前にカレンダーがけする。カレンダーロールの好ましい温度は76℃～88℃である。温度が前記範囲より低いと劣った表面になる。前記範囲より高い温度は、紙の表面を改善せずかつより多くのエネルギーを必要とするので不必要である。

【0069】The Technical Association of the Pulp and Paper Industryの文献は、MD/CDモジュラス比が、転換工程の製造効率、曲剛性の最適化を予測し、「ドロー (draw)」と「ジェット/ワイヤ」比を監視していることを示唆している。紙ウェブまた二軸延伸重合体シートのMSA (主強度角: major strength angle) は、紙ウェブ又は二軸延伸シートのモジュラスがその最大値を示す方向の、縦方向となす角度と定義されている。例えばMSAが0°の紙ウェブは、縦方向と一致する方向のモジュラスが最大である。MSAが10°の二軸延伸重合体シートは、最大モジュラスを示す方向が縦方向に対し10°をなしている。The Technical Association of the Pulp and Paper Industryの文献は、+3°又は-3°を超えるMSAは、スタック・リーン (stack lean)」、寸法安定性、湿分膨張 (hygroexpansion) の差が原因の印刷時のミスレジストレーション (misregistration)、ぼけた端縁 (baggy edge) 及びLBを予測することを示唆している。5°を超えるMSAは抄紙ヘッドボックスの調子が不良であることを示している。

【0070】シートの平面の剛性はLoyentzen

& Wettre TSOゲージから得ることができる。この装置は剛性の極性プロットを描くことができ、また試料中を異なる方向で走行する音波を使用することによって主強度角 (MSA) を推定することもできる。試料は、MD又はCDのパターンで繰返し分析されてMD/CDのプロフィルとMSAの変化の範囲を画くことができる。

【0071】TSOゲージがない場合、MDに対して角度をつけて切断された一群の試料について引張試験を行って、極性値を得ることができる。適正な曲線の形態を確実に得るには、多数の試料を採取する必要がある。材料の極性強度は、下記のフォン・ミーゼスの多モード分布式でモデル化することができる。

【0072】

【数2】

$$f(A, K, \Theta, \mu) := \frac{A}{\pi \cdot J_0(K)} \cdot e^{K \cdot \cos(\Theta - \mu)^2}$$

パラメーターAは楕円面の大きさを測定するのに使用され、Kは、第1種 (first kind) と零次 (zero order) のベッセル関数である $J_0(K)$ 項に用いられる形状係数であり、 Θ は極性強度が示される角度であり、そして μ はMSAすなわち主軸線オフセット角 (major axis offset angle) である。

【0073】組み立てられた積層体について、極性剛性のデータは弾性率の読取り値又は曲げ剛性のデータでよい。シートの曲げ剛性は、LORENTZEN & WETTRE STIFFNESS TESTER, MODEL 16Dを使用して測定できる。この装置からの出力は、長さが20mmで幅が38.1mmの片持ちでクランプされた試料のクランプされていない末端を、無負荷の位置から15°の角度まで曲げるのに必要な力(ミリニュートン)である。写真プリント用に好適な剛性の一般的な範囲は120~300ミリニュートンである。剛性は少なくとも120ミリニュートンより大きいことが必要である。というのは、この数値より低いと、その画像形成支持体は商業的価値を失いはじめるからである。さらに、剛性が120ミリニュートンより低い画像支持体は、写真仕上装置内又はインクジェットプリンター内で移送中、望ましくないジャムを起こして移送が困難である。また、MD剛性が280ミリニュートンより大きい支持体を、摩擦係数×曲げ強度が高すぎるので、必要な力が大き過ぎて、プリントを、いくつもの金属ガイドのまわりを移送させることができない。

【0074】平滑な写真グレードセルロース紙のカールをより良好に管理するため、強さの低い流延ポリエチレン層を、高い強さの二軸延伸フィルムと取り替えることは有用である。高い強度のプラスチックシートは通常、同時に押し出して流延した厚い(1025μm)ポリオ

レフィンを二軸延伸することによって製造される。該シートは、延伸ポリプロピレンの場合、OPPと呼ばれる。二軸延伸重合体のシートは一般に、MD方向に5×延伸され、次いでCD方向に8×延伸される。最終的な主強度特性はCDと一直線上にありかつMDの強度の1.8倍である。二軸延伸シートのMSAは、正確なCD方向から10°以上外れることがある。大部分の目的に対して、正確なCD方向から10°以上外れた二軸延伸シートは問題にならない。10°以上のMSAは重合体のCD方向の延伸、次いでMD方向への延伸を行うことが関連していると考えられる。

【0075】積層画像形成支持体材料の場合、画像形成支持体材料のカールを最小限にするため、高強度二軸延伸重合体シートの弾性率は、セルロース紙基材と同じオーダーの大きさになければならないことはすでに見出されている。従って高モジュラスの二軸延伸シートは、従来技術の支持体材料にコートされる弱いポリエチレン層より優れている。また、二軸延伸シートの主強度軸線はセルロース紙基材に対してほぼ垂直でなければならない。その理由は、セルロース紙基材に接着される二軸延伸シートの組合せを選択して、MD方向とCD方向が等しい組合せに曲げ剛性を得ることができるからであることも見出されている。MD方向とCD方向の曲げ剛性が等しいと画像のカールが最小限になる傾向があることはすでに見出されている。

【0076】積層画像形成支持体の場合、MD方向とCD方向の強さが等しい状態が、それ自体、積層物が最適のカール特性を保持するのに十分でないことが分かっている。二軸延伸シートをセルロース紙に積層することによって製造されて、MD方向とCD方向が等しい組合せの曲げ剛性を有する画像形成支持体は、湾曲の円筒形の軸線がCDとMDの間の角度をなしているカールである「斜めのカール」を有していることが分かっている。「螺旋ねじれ (twist warp)」としても知られている斜めカールによって、写真プリントは外観が望ましくないものになる。というのは、試料をテーブルの上において、カールが最大の写真長のラインにそって起こると、斜めのカールが端縁の持上がる全体の大きさを最大にするからである。知覚試験は、消費者が、斜めカールを、小さなカールでさえも嫌うようであることを示した。本発明の基材紙のTSO角は-5°~5°が好ましい。というのは、TSOがこの範囲であると、画像の螺旋ねじれが知覚的に許容できることが分かったからである。

【0077】平滑なセルロース繊維紙支持体を、高強度二軸延伸シートと組み合わせて用いる場合、ポリオレフィン樹脂を用いて、マイクロボイド形成複合体シートを基材紙に押出し積層することが好ましい。押出し積層は、本発明の二軸延伸シートと基材紙を、それらの間に接着剤を塗布して重ね、続いて、2つのローラーの間な

10

20

30

40

50

どのニップでプレスすることによって実施される。前記接着剤は、二軸延伸シート又は基材紙に、これらをニップに入れる前に塗布してもよい。好ましい形態で、接着剤は二軸延伸シートと基材紙に同時に塗布してニップに入れる。その接着剤は写真要素に対して有害な作用をしない好適な材料であればよい。好ましい材料は、紙と二軸延伸シートの間に入れてニップ中に入れたときに溶融するポリエチレンである。

【0078】得られる積層支持体のカールを最小限にするため、積層工程中、単一又は複数の二軸延伸シートの張力の制御を維持することが望ましい。高湿度での用途 (>50%RH) 及び低湿度での用途 (<20%RH) 向けには、おもて面と裏面の両方にフィルムを積層して、カールを最小限に維持することが望ましい。また、積層工程中、頂部シートを紙のおもて面に積層することが望ましい。一般に、紙のおもて面は、表面がワイヤ側より平滑である。紙のおもて面に頂部シートを積層すると、一般に、紙のワイヤ側に頂部シートを積層するより優れた光沢を有する画像が得られる。

【0079】本発明の別の態様で、本発明の平滑基材紙は、画像現像中、そのセルローズ紙を保護するため、少なくとも1つのポリオレフィンの防水層が溶融流延押し積層される。本発明の反射支持体は、画像形成層の基体の頂部側に押出された安定化量のヒンダードアミンを含有する樹脂層を有することが好ましい。ヒンダードアミンの光安定剤 (HALS) は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンに由来するものである。このヒンダードアミンは、UV光に暴露されたときの重合体劣化に対する耐性を付与するため、重合体層に、前記樹脂層の約0.01~5質量%で添加すべきである。好ましい量は約0.05~3質量%である。この量によって、ヒンダードアミンの経費を最小限に保持しながら、優れた重合体の安定性と、亀裂発生と黄変に対する耐性が提供される。分子量が2300より小さい好適なヒンダードアミンの例は、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) セバケート; ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル) セバケート; ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル) 2-n-ブチル- (3, 5-ジ-tert-ブチル-ヒドロキシベンジル) マロネート; 8-アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロール (4, 5) デカン-2, 4-ジオン; テトラ (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート; 1-(-2-[(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] エチル)-4-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン; 1, 1'- (1, 2-エタンジイル) ビス (3, 3, 5, 5-テトラメチル

-2-ピペラジノン) であり、好ましいヒンダードアミンは、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、N, N''' - [1, 2-エタンジイルビス [[(4, 6-ビス (ブチル (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル) アミノ) -1, 3, 5-トリアジン-2-イル) イミノ] -3, 1-プロパンジイル]] -ビス [N', N' '-ジブチル-N', N' '-ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル) である (これは化合物Aと呼ぶ)。化合物Aは、これと重合体の混合物とを画像形成紙の上に押し出すと、重合体の紙に対する接着性が優れているので、画像形成システムの亀裂発生と黄変に対する長期の安定性が改善されるから好ましい。

【0080】前記樹脂層のための好適な重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリスチレン、ポリブチレン及びそれらの混合物がある。ポリエチレン、プロピレンとエチレン例えばヘキセン、ブテン及びオクテンなどの共重合体を含むポリオレフィンの共重合体も有用である。ポリエチレンは、低価格でかつ望ましいコーティング特性をもっているのが最も好ましい。ポリエチレンとして使用できるのは、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン及びポリエチンの混合物である。他の好適な重合体としては、4~20個の炭素原子を有する芳香族、脂肪族又は脂環式のジカルボン酸と、2~24個の炭素原子を有する脂肪族又は脂環式グリコールとから製造されるポリエステルがある。好適なジカルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、1, 4-シクロヘキサレンジカルボン酸、ソディオスルホイソフタル酸及びそれらの混合物がある。好適なグリコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、他のポリエチレングリコール類とそれらの混合物がある。他の重合体は、テレフタル酸又はナフタレンジカルボン酸並びにエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールから選択される少なくとも1つのグリコール由来の繰返し単位を有する、ポリ (エチレンテレフタレート) などのマトリックスポリエステル類であり、これらの重合体は少量の他の単量体で改質されていてもよい。他の好適なポリエステルとしては、スチルベンジカルボン酸などの共酸成分の好適な量を含むことによって製造される液晶コポリエステルがある。このような液晶コポリエステル類の例は、米国特許第4, 420, 607号、同第4, 459, 402号及び同第4, 468, 510号に開示されている。有用なポリアミド類としては、ナイロン6 (商標)、ナ

イロン66（商標）及びそれらの混合物がある。ポリアミドの共重合体も好適な連続相重合体である。有用なポリカーボネートの例はビスフェノールA-ポリカーボネートである。複合体シートは連続相重合体として使用するのに好適なセルロースエステルとしては、硝酸セルロース、三酢酸セルロース、二酢酸セルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース及びそれらの混合物また共重合体がある。有用なポリビニル樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリ（ビニルアセタール）及びそれらの混合物がある。ビニル樹脂の共重合体も利用できる。

【0081】前記ポリオレフィン層に好適な白色顔料を混合してもよい。なおこれら白色顔料としては、例えば、酸化亜鉛、硫化亜鉛、二酸化ジルコニウム、鉛白、硫酸鉛、塩化鉛、アルミン酸鉛、フタル酸鉛、三酸化アンチモン、ピスマス白：酸化スズ、マンガン白、タングステン白及びそれらの組合せがある。好ましい顔料は二酸化チタンである。なぜならば、その屈折率が高いため、妥当な価格で優れた光学的特性を与えるからである。この顔料は、ポリオレフィン内に便利に分散される形態で使用される。好ましい顔料は、アナターゼ型二酸化チタンである。なぜならば低いコストで最大の屈折率を有しているからである。ルチル型 TiO_2 の平均顔料直径は、0.1~0.26 μm の範囲内が最も好ましい。

0.26 μm より大きい上記顔料は、画像形成要素に利用するにはあまりにも黄色が強くなり、そして0.1 μm より小さい上記顔料は、重合体に分散させたとき十分に不透明でない。好ましくは、白色顔料は、ポリオレフィンコーティングの全質量に対して約10~約50質量%の範囲内で使用すべきである。 TiO_2 が10%より低いと、画像形成システムは十分に不透明ではなく、かつ光学的特性が劣っている。 TiO_2 が50%を超すと、重合体混合物が製造できない。その TiO_2 の表面は、無機化合物、例えば、水酸化アルミニウム、フッ素化合物もしくはフッ化物イオンを含有するアルミナ、フッ素化合物もしくはフッ化物イオンを含有するシリカ、水酸化ケイ素、二酸化ケイ素、酸化ホウ素、ボリア（boria）で改質したシリカ（米国特許第4,781,761号に記載されているように）、リン酸塩類、酸化亜鉛、 ZrO_2 など、及び有機処理剤の例えば、多価アルコール、多価アミン、金属せっけん、チタン酸アルキル、ポリシロキサン、シランなどで処理できる。有機物及び無機物の TiO_2 処理剤は、単独又は組み合わせて使用できる。上記表面処理剤の量は、二酸化チタンの質量に対して、無機処理剤の場合、0.2~2.0%の範囲内が好ましく、そして有機処理剤の場合、0.1~1%の範囲内が好ましい。これらのレベルの処理で、 TiO_2 は重合体中に十分、分散して、画像形成支持体の製造を妨げない。

【0082】重合体、ヒンダードアミンの光安定剤及び上記 TiO_2 は、分散剤の存在下で互いに混合される。分散剤の例は、高級脂肪酸の金属塩、例えばパルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、パルミチン酸カルシウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、オクチル酸ジルコニウム、ステアリン酸亜鉛など、高級脂肪酸類及び高級脂肪酸アミドである。好ましい分散剤は、ステアリン酸ナトリウムであり、最も好ましい分散剤はステアリン酸亜鉛である。これらの分散剤は両者ともに、樹脂コート層に優れた白色度を付与する。

【0083】写真用途の場合、わずかに青味を帯びた白色の基材が好ましい。防水樹脂コーティングの諸層は、青味剤及びマゼンタもしくは赤の顔料などの着色剤を含有していることが好ましい。利用可能な青味剤としては、通常、知られているウルトラマリンブルー、コバルトブルー、オキシドコバルトホスフェート、キナクリドン顔料類及びそれらの混合物がある。利用可能な赤色又はマゼンタ色の着色剤はキナクリドン類とウルトラマリン類である。

【0084】また、前記樹脂は、UV領域のエネルギーを吸収して、大部分が青色領域の光を発する蛍光剤を含有していてもよい。米国特許第3,260,715号明細書に述べられている蛍光増白剤のいずれか又はその組合せは有益である。

【0085】また、前記樹脂は、単一又は複数の酸化防止剤を含有していてもよく、その酸化防止剤としては例えば、単独又は二次酸化防水剤と組み合わせて用いられるヒンダードフェノールの一次酸化防止剤がある。ヒンダードフェノールの一次酸化防止剤の例としては、ペンタエリトリルテトラキス〔3-〔3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕（例えば、Irganox 1010）；オクタデシル3-〔3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート（例えばIrganox 1076、化合物Bと呼ぶ）；ベンゼンプロパン酸3,5-ビス（1,1-ジメチル）-4-ヒドロキシ-2〔3-〔3,5-ビス（1,1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシフェニル〕-1-オキソプロピル〕ヒドラジド（例えばIrganox MD1024）；2,2'-チオジエチレンビス〔3-〔3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕（例えばIrganox 1035）；1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリ（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン（例えばIrganox 1330）があるが、これらの例に限定されない。二次酸化防止剤としては有機のアルキルホスフィットとアリールホスフィットがあり、トリフェニルホスフィット（例えばIrgastab TP

P) ; トリ (n-プロピルフェニル-ホスフィット)
(例えば I r g a s t a b S N-55) ; 2, 4-ビス
(1, 1-ジメチルフェニル) ホスフィット (例えば
I r g a f o s 168) などの例がある。

【0086】ヒンダードアミンの光安定剤、 TiO_2 、
着色剤、スリッパ剤、蛍光増白剤及び酸化防止剤は、連
続ミキサー又はバンバリーミキサーを使用して、重合体
とともに又は重合体とは別個に混合される。ペレットの
形態で添加物の濃縮物が一般に製造される。ルチル型顔
料の濃度は前記マスターバッチの20~80質量%である。このマスターバッチは次に、樹脂とともに使用して
適当に希釈される。

【0087】本発明による防水樹脂コーティングを製造
するため、前記顔料及び他の添加剤を含有するペレット
は、紙又は合成紙の走行中の支持体上にホットメルトコ
ートされる。必要な場合は、そのペレットは、ホットメ
ルトコーティングを行う前に重合体で希釈される。単一
層をコートする場合、その樹脂層は積層によって形成さ
れる。ダイは特別のタイプのものに限定されず、T-ス
ロットダイ又はコートハンガーダイなどの通常のダイの
どれでもよい。防水樹脂の加熱溶融押出しを行う際の出
口オリフィスの温度は260~350℃(500~660°F)の範囲内である。さらに、支持体は、樹脂でコ
ートする前に、コロナ放電、火炎、オゾン、プラズマ又は
グロー放電などの活性化処理法で処理してもよい。

【0088】強靱紙の頂部側又は底部側に少なくとも2
つの溶融押出し重合体層を塗布することが好ましい。異
なる重合体の2つ以上の層が好ましく、システムはこれ
らの層を利用し、高質量%の白色顔料を使用するか又は
基材紙の隣りに低価格の重合体を配置して使用すること
によって画像の白色度を改善することができる。2つ以
上の層の溶融押出しを行う好ましい方法は、スリットダ
イからの溶融押出しである。同時押出しは、2台以上の
押出機を設置して、溶融重合体を同時にポンプ輸送して
ダイを通じて吐出させて、しかも同時に別個の層をする
方法である。この方法は、一般にマルチマニフォールド
フィードブロック (multimanifold feed
block) を使用して達成される。このフィードブロ
ックは、ダイの入口まで、含有層を分離して保持しなが
ら熱重合体を集めるはたらきをし、そのダイは、前記別
個の層をシートと紙の間に吐出してそれらとともに接着
する。同時押出し積層は、一般に、二軸延伸シートと紙
とを重ねてその間に結合剤を塗布し、続いて、それら
を、例えば2つのローラー間のニップでプレスすること
によって実施される。

【0089】本発明で使用する反射支持体の基材紙の
画像を形成する側に塗布される樹脂層の厚みは好ましく
は5~100 μm の範囲内にあり、最も好ましくは10
~50 μm の範囲内にある。

【0090】基材紙の、画像形成要素と反対側に塗布さ

れる樹脂層の厚みは、好ましくは5~100 μm の範囲
内であり、より好ましくは10~50 μm の範囲内であ
る。画像形成側の防水樹脂コーティングの表面は光沢
面、微粒面、絹目面、粒子面又は無光沢面である。ま
た、画像形成要素をコートされていない裏側の防水コー
ティングの表面は光沢面、微粒面、絹目面又は無光沢面
である。画像形成要素と反対側の裏面の好ましい防水表
面は無光沢である。

【0091】基材紙に塗布されるポリエステル溶融押
出し層は、一般的な溶融押出しポリエチレンと比べて機
械的靱性と引裂抵抗を与えるので好ましい。さらにポリ
エステルの溶融押出し層は、ポリエステル中に含有され
ている白色顔料の質量%を、ポリオレフィン中の白色顔
料の質量%に比べて有意に増やすことができるのでポリ
エステル溶融押出し画像形成支持体材料の白色度が改善
されるから好ましい。このようなポリエステル溶融押出
し層は、公知であり、広く使用され、そして、一般に、
2価のアルコールと二塩基飽和脂肪酸又はその誘導体と
を縮合することによって製造される高分子量のポリエス
テル類から製造される。

【0092】このようなポリエステル類を製造するのに
使用する好適な2価のアルコール類は、当該技術分野で
公知であり、そのヒドロキシル基が末端の炭素原子にあ
りかつ2~12個の炭素原子を有するグリコールであ
り、例えばエチレングリコール、プロピレングリコー
ル、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコー
ル、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコー
ル、1, 4-シクロヘキサン、ジメタノールなどがある。

【0093】ポリエステルを製造するのに有用で好適な
二塩基酸としては、2~16個の炭素原子を有するもの
の、例えばアジピン酸、セバシン酸、イソフタル酸、テ
レフタル酸などがある。上記のような酸のアルキルエス
テルも利用できる。他のアルコール類と酸類及びそれら
から製造されるポリエステル類並びにそれらポリエステ
ル類の製造法は、米国特許第2, 720, 503号及び
同第2, 901, 466号に開示されている(引用する
ことにより、本明細書の内容とする)。ポリエチレンテ
レフタレートが好ましい。

【0094】ポリエステル層を基材紙に溶融押出し積層
することが好ましい。そのポリエステル層の厚みは5~
100 μm が好ましい。厚みが4 μm より小さいと、そ
のポリエステル層は、湿式画像現像法をきり抜けるのに
必要な防水特性が信頼できなくなり始める。厚みが1
10 μm を超えると、その溶融押出しポリエステル層は
もろくなって、画像層の下側に望ましくない亀裂を示
す。

【0095】用語「画像形成要素」は本願で使用する場
合、ハロゲン化銀の画像の支持体のみならず、インクジ
ェット印刷又は感熱色素転写などの方法で支持体に画像

を転写するための画像形成支持体として使用できる材料を意味する。用語「写真要素」は、本願で使用する場合、画像をつくるのに感光ハロゲン化銀を利用する材料を意味する。本発明の受容要素の感熱色素画像受容層は、例えば、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ（スチレン-コ-アクリロニトリル）、ポリ（カプロラクトン）又はそれらの混合物で構成されている。色素画像受容層は、目的達成のため有効な量で存在していればよい。一般に、約 $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の濃度で良好な結果が得られた。例えば、Harrisonらの米国特許第4, 775, 657号に記載されているように、上記色素受容層の上に、さらにオーバーコート層をコートしてもよい。

【0096】本発明の色素受容要素とともに使用される色素ドナー要素は、色素含有層を有する支持体を、通常備えている。色素は、熱の作用で色素受容層に転写可能であるならば、本発明において利用される色素ドナーに使用できる。昇華可能な色素によって特に良好な結果が得られた。本発明に使用するのに利用できる色素ドナーは、例えば米国特許第4, 916, 112号、同第4, 927, 803号及び同第5, 023, 228号に記載されている。

【0097】上記のように、色素ドナー要素は、色素転写画像をつくるために使用される。このような方法は、色素ドナー要素を画像様加熱し、次いで上記のように、色素画像を色素受容要素に転写して、色素転写画像を形成させることを含んでなる方法である。

【0098】感熱色素転写プリント法の好ましい態様で、シアン色、マゼンタ色及びイエローの色素の連続繰返し領域がコートされたポリマー（エチレンテレフタレート）支持体を含む色素ドナー要素が利用され、そして色素転写ステップが、各色について順に行われ3色の色素転写画像が得られる。この工程が単色でのみ行われる場合は、勿論、モノクローム色素転写画像が得られる。

【0099】色素ドナー要素から本発明の受容層に色素を転写するのに使用できる感熱プリントヘッドは市販されている。例えば、Fujitsu Thermal Head (FTP-040 MCS 001)、TDK Thermal Head F415HH7-1089 又はRohm Thermal Head KE2008-F3 が利用できる。あるいは、感熱色素転写を行うための他の公知のエネルギー源、例えば英国特許第2, 083, 726A号に記載されているようなレーザーなどを使用できる。

【0100】本発明の感熱色素転写組立体は、(a) 色素ドナー要素及び (b) 上記のような色素受容要素を備えており、その色素受容要素は色素ドナー要素に重ね合わされて、ドナー要素の色素層が、受容要素の色素画像受容層に接触している。

【0101】3色の画像を得たい場合、上記組立体は、熱が感熱プリントヘッドによって加えられているとき、その期間中に3回形成される。第一色素が転写された

後、その要素ははがしとられる。次に、第二色素のドナー要素（又は異なる色素領域を有するドナー要素の他の領域）をその色素受容要素と位置合わせし、次いでその工程を繰り返す。第三色は同じ方式で得られる。

【0102】静電記録法と電子写真法及びこれら方法の個々のステップは、多数の書籍及び刊行物に詳細に十分記載されている。これらの方法は、静電画像をつくり、その画像を、帯電した着色粒子（トナー）で現像し、得られた現像画像を、任意に二次基体に転写し、次いでその画像を基体に固定する基本ステップを含んでいる。これらの方法と基本ステップには多数の変形があり乾燥トナーの代わりに液体トナーを使うことは、これらの変形のうちの一例に過ぎない。

【0103】第一基本ステップの静電画像の作製は各種の方法で達成できる。電子写真複写法は、均一に帯電した光導電体のアナログ又はデジタルの露出による像様光放電を利用する。その光導電体はシングルユースシステムであってもよく、又はセレンもしくは有機の光受容体に基づいたような再帯電可能で再度画像を形成できるシステムでもよい。

【0104】電子写真法の一形態は、均一に帯電した光導電体のアナログ又はデジタルの露出による像様光放電を使用する。その光導電体はシングルユースシステムであってもよく、又はセレンもしくは有機の光受容体に基づいたような再帯電可能で再度画像を形成できるシステムでもよい。電子写真プロセスの一つの形態では、感光性要素が主として画像形成されて電導性の異なる領域を形成する。均一に静電帯電させ、次に画像形成された領域の差分放電によって静電像が形成される。一つの画像形成露光の後、繰返して帯電と現像がなされるので、これらの要素を静電記録又はゼロプリンティングマスターという。

【0105】別の静電記録法では、静電画像がイオノグラフィックでつくられる。潜像が誘電体の（電荷を保持する）媒体の紙又はフィルム上に生じる。選択された金属製スタイラス又は前記媒体の幅方向を横切って間隔をおいて配置されたスタイラスの列からの書込みニブに電圧を印加して、前記選択されたスタイラスと媒体の間の空気の絶縁破壊を起こさせる。イオンが生じ、これが媒体上に潜像を形成する。

【0106】静電画像は、どのようにして生成されても、逆の電荷のトナー粒子で現像される。液体トナーで現像する場合、その液状現像剤を静電画像に直接、接触させる。十分なトナー粒子を現像に確実に利用できるように、流動する液体が通常利用される。静電画像によって生じる電界が、不導体の液体中に懸濁している帯電粒子を電気泳動によって移動させる。静電潜像の電荷は、逆に帯電している粒子で中和される。液状トナーによる電気泳動展開の理論と物理学は多数の書籍と刊行物に十分記載されている。

【0107】再度画像を形成できる光受容体又はエレクトログラフィックマスターを使用する場合、調色画像 (toned image) が紙 (又は他の基体) に転写される。紙は、トナー粒子を紙に転写させるため選択された極性で、静電気帯電されている。最後に、調色画像を紙に固定する。自己固定トナーの場合、残留液体は、風乾又は加熱によって紙から除去される。溶媒を蒸発させると、これらのトナーは、紙に結合した被膜を形成する。熱溶解性トナーの場合、熱可塑性重合体が粒子の一部として使用される。加熱すると、残留液体が除去されるとともにトナーが紙に固定される。

【0108】インクジェット画像形成用の色素受容層すなわちDRLは、溶媒コーティング又は溶融押しコーティングなどの公知の方法で塗布することができる。上記DRLは、0.1~10 μ m好ましくは0.5~5 μ mの範囲内の厚みでTLの上にコートされる。色素受容層として有用な多数の公知の配合がある。主な要件は、DRLが、望ましい色域と色濃度が得られるように画像を形成するインクと適合性であることである。インクの液滴がDRLを通過すると、色素がDRL内に保持されるか又はDRL内で媒染処理され、一方インクの溶媒はDRLを自由に通過して、TLに迅速に吸収される。さらに、DRLの配合物は、好ましくは水からコートされ、TLに対して十分な接着性を示し、そして表面の光沢を容易に制御できる。

【0109】例えば、Misudaらは、米国特許第4,879,166号、同第5,264,275号、同第5,104,730号、同第4,879,166号並びに日本国特許第1,095,091号、同第2,276,671号、同第2,276,670号、同第4,267,180号、同第5,024,335号及び同第5,016,517号各明細書において、擬ーバーマイト (pseudo-boehmite) と特定の水性樹脂の混合物を含有する水ベースのDRL配合物を開示している。Light は、米国特許第4,903,040号、同第4,930,041号、同第5,084,338号、同第5,126,194号、同第5,126,195号及び同第5,147,717号明細書において、ビニルピロリドン重合体類及び特定の水分散性及び／又は水溶性ポリエステル類の混合物を、他の重合体類と添加物とともに含有する水ベースのDRL配合物を開示している。Butters らは、米国特許第4,857,386号と同第5,102,727号において、ビニルピロリドン重合体類とアクリル又はメタクリル重合体類の混合物を含有するインク吸収樹脂層を開示している。Satoらは、米国特許第5,194,317号において、及びHigumaらは米国特許第5,059,983号において、ポリ (ビニルアルコール) ベースの水性のコート可能なDRL配合物を開示している。Igbal は、米国第5,208,092号において、後で架橋されるビニル共重合体類を含有

する水ベースのDRL配合物を開示している。これらの例に加えて、DRLの上記一次及び二次の要件を満たす他の公知の又は考えられるDRL配合物があるが、これらはすべて、本発明の精神と範囲内にある。

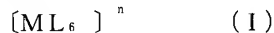
【0110】好ましいDRLは、5量部のアルモキサナ (alumoxane) と5量部のポリ (ビニルピロリドン) の水性分散液としてコートされる0.1~10 μ mのDRLである。また、DRLは、光沢、摩擦及び／又は耐指紋性を制御するための艶消し剤；表面の均一性を高めかつ乾燥されるコーティングの表面張力を調節する界面活性剤；媒染剤；酸化防止剤；UV吸収化合物；光安定剤などを各種のレベルと量で含有していてもよい。

【0111】上記インク受容要素は、本発明の目的を達成するため成功裡に使用できるが、画像が形成された要素の耐久性を高めるため、DRLにオーバーコートを行うことが望ましい。このようなオーバーコートは、要素に画像が形成される前又は形成された後にDRLに塗布することができる。例えば、DRLは、インクが自由に通過するインク透過性層でオーバーコートできる。この種の層は米国特許第4,686,118号、同第5,027,131号及び同第5,102,717号に記載されている。あるいは、オーバーコートは、要素に画像が形成された後に、付加してもよい。公知の積層フィルム及び積層装置はいずれもこの目的のために使用できる。上記の画像形成法に使用されるインクは公知であり、そのインクの配合は、特定の手法、すなわち連続法、圧電法又は感熱法と密接に結びついていることが多い。従って、インクは、特定のインク法に応じて、広範囲にわたって異なる量と組合せの溶媒、着色剤、保存剤、界面活性剤、湿潤剤などを含有している。本発明の画像記録要素と組み合わせて使用するのに好ましいインクは水ベースのインクであり、例えば、Hewlett-Packard DeskWriter 560Cプリンターで使用するため現在販売されているインクがある。しかし、所定のインク記録法又は所定の商業的販売者に特異的なインクとともに使うように作製されている上記の画像形成記録要素の別の態様は本発明の範囲内に含まれるものである。

【0112】本発明は、電子プリント法又は通常の光学プリント法で露光されたとき優れた性能を発揮できるハロゲン化銀写真要素に関する。電子プリント法は、記録要素の輻射線感受性ハロゲン化銀乳剤層を、少なくとも 10^{-7} J/m² (10⁻¹ エルグ/cm²) の化学線に、最大100マイクロ秒間まで画素単位モードにて、露光することを含んでなる方法であり、そしてそのハロゲン化銀乳剤層は上記のハロゲン化銀粒子を含有している。従来の光学プリント法は、記録要素の輻射線ハロゲン化銀乳剤層と、少なくとも 10^{-7} J/m² (10⁻¹ エルグ/cm²) の化学線に、10⁻³~300秒間、像様モードで

露出することを含んでなる方法であり、そしてそのハロゲン化銀乳剤層は上記のハロゲン化銀粒子を含有している。

【0113】好ましい態様の本発明は、以下のハロゲン化銀粒子を含有する輻射線感受性乳剤を利用する。すなわちそのハロゲン化銀粒子は、(a) 銀に対し50モル%を超える塩化物を含有し、(b) それらの表面積の50%を超える表面積を{100}結晶面によって与えられ、そして(c) 銀全体の95~99%を占めかつ下記のクラス要件各々を満たすように選択された2つのドーパントを含有する中心部分を有しており、上記クラス要件は：(i) 下記式(1)：



(式中、nはゼロ、-1、-2、-3又は-4であり；Mはイリジウム以外の、充满フロンティア軌道の多価金属イオンであり；そしてL_nは独立して選択できる架橋配位子を表わす。但しこれら配位子の中の少なくとも4つはアニオン配位子でありそしてこれら配位子の中の少なくとも1つはシアノ配位子又はシアノ配位子より電気陰性度が高い配位子である)を満たす六配位金属錯体；及び(ii) チアゾール又は置換チアゾールの配位子を含有するイリジウム配位錯体である。

【0114】本発明は、支持体、及び上記のハロゲン化銀粒子を含有する少なくとも1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真記録要素に関する。全く驚くべきことには、ドーパント(i)と(ii)を組み合わせることが、どちらかのドーパントだけの場合より、相反則不軌を大きく少なくすることができるとが発見されたのである。さらに、予想外のことであるが、ドーパント

(i)と(ii)の組合せは、両ドーパントクラスをそれぞれによって利用するとき達成される単なる付加合計を超えて、相反則不軌を小さくできる。ドーパント

(i)と(ii)の組合せが、特に高照度で短時間の露出の場合に、大きく相反則不軌を少なくできるということは、本発明以前に報告又は示唆をされていない。さらに、予想外のことであるが、ドーパント(i)と(ii)の組合せは、比較的低いレベルのイリジウムによって高照度相反則を達成しかつ従来のゼラチン解こう剤(例えば、低メチオニンのゼラチン解こう剤以外のもの)を使用しても、高照度と低照度の相反則が改善される。

【0115】好ましい実際の用途で、本発明の利点を、各画素を、画像プロセッサからのデジタルデータと順に同期させて露光しながら、実質的にアーチファクトなしのデジタルカラープリント画像の処理量を増大させることに変えることができる。

【0116】一つの態様で、本発明は電子プリント法を改良する。具体的に述べると、本発明は、一つの態様で、記録要素の輻射線感受性ハロゲン化銀乳剤層を、少なくとも 10^{-7} J/m² (10^{-4} エルグ/cm²)の化学線に、100マイクロ秒間まで、画素単位モードにて露

光することを含んでなる電子プリント法に関する。本発明は、輻射線感受性ハロゲン化銀乳剤層を選択することによって相反則不軌の改善を実現する。本発明の特定の態様は特に電子プリントに関するものであるが、本発明の乳剤と要素の使用は、このような特定の態様に限定されず、本発明の乳剤と要素は従来の光学プリントにも十分適していると特に考えられる。

【0117】(a) 銀に対し50モル%を超える塩化物を含有し、かつ(b) クラス(i)の六配位錯体ドーパントを、クラス(ii)のチアゾール又は置換チアゾールの配位子を含有するイリジウム錯体ドーパントと組合わせてを利用することによって{100}結晶面によって提供される50%を超える表面積を有するハロゲン化銀粒子に対して、相反則性能が有意に改善されることが予想外のことであるが発見されたのである。上記相反則の改善が米国特許第5,783,373号及び同第5,783,378号に記載されているドーパントの組合わせについて述べられているコントラストの改善と異なり、従来のゼラチン解こう剤を利用するハロゲン化銀粒子に対して得られる。上記米国特許の方法では、その明細書で考察されているように低メチオニンのゼラチン解こう剤を使用する必要があり、そしてこれら特許は、メチオニンの濃度が30μmol/gを超えるゼラチン解こう剤の濃度を、利用される全解こう剤の1%未満の濃度まで制限することが好ましいと述べている。従って、本発明の特定の態様において、有意な濃度(すなわち、全解こう剤の1質量%より高い濃度)の従来のゼラチン

(例えば、1g当たり少なくとも30マイクロモルのメチオニンを含有するゼラチン)を、本発明の乳剤のハロゲン化銀粒子用のゼラチン解こう剤として用いることが特に考えられている。本発明の好ましい態様で、1g当たり少なくとも30マイクロモルのメチオニンを含有するゼラチンを少なくとも50質量%含有するゼラチン解こう剤が利用される。というのは、価格と特定の性能の理由のため、使用される酸化された低メチオニンゼラチンの濃度を限定することがしばしば望ましいからである。

【0118】本発明の特定の好ましい形態で、下記式： $[ML_n]^{n-}$

(式中、nはゼロ、-2、-3又は-4であり；Mはイリジウム以外の充满フロンティア軌道多価金属イオンであり、好ましくはFe²⁺, Ru²⁺, Os²⁺, Co³⁺, Rh³⁺, Pd⁴⁺又はPt⁴⁺であり、より好ましくは鉄、ルテニウム又はオスミウムのイオンであり、最も好ましくはルテニウムイオンであり；L_nは独立して選択できる六つの架橋配位子を表す。但しこれら配位子中少なくとも4つはアニオンの配位子であり、これら配位子中少なくとも1つ(好ましくは少なくとも3つ及び最適なのは少なくとも4つ)はシアノ配位子又はシアノ配位子より電気陰性度が高い配位子である)を満たすクラス(i)の六配位錯体ドーパントを利用することを考えている。

残りの配位子は、アクオ配位子、ハロゲン化物配位子（特にフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物）、シアネート配位子、チオシアネート配位子、セレンシアネート配位子、テルロシアネート配位子及びアジド配位子を含む各種の他の架橋配位子のなかから選択できる。6個のシアノ配位子を含むクラス(i)の六配位遷移金属錯体が特に好ましい。

【0119】高塩化物粒子に含有させることが特に考えられているクラス(i)の六配位錯体の例は、Olmらの米国特許第5,503,970号; Daubendiekらの米国特許第5,494,789号と同第5,503,971号; Keevertらの米国特許第4,945,035号; Murakamiらの日本国特許出願平2-249588号; 及びリサーチディスクロージャー、アイテム36736に例示されている。クラス(ii)ドーパントの六配位錯体の有用な中性及びアニオンの有機配位子は、Olmらの米国特許第5,360,712号及びKuromotoらの米国特許第5,462,849号に開示されている。

【0120】クラス(i)のドーパントは、少なくとも50%（最も好ましくは75%及び最適には80%）の銀が沈澱した後であるが粒子の中心部分の沈澱が完了する前に、高塩化物粒子中に導入することが好ましい。クラス(i)のドーパントは、銀の98%（最も好ましくは95%そして最適には90%）が沈澱する前に導入することが好ましい。完全に沈澱した粒子構造について述べると、クラス(i)のドーパントは、好ましくは、銀の少なくとも50%（最も好ましくは75%そして最適には80%）を囲み、そしてその銀がいつそう中心の方に位置していて、高塩化物粒子を形成しているハロゲン化銀の全中心部分（銀の99%）を占め、最も好ましくは95%を占め、最適には90%を占める内殻領域内に存在している。クラス(i)のドーパントは、先に境界を定めた内殻領域全体に分布させるか又は該内殻領域内に1つ以上のバンドとして添加してもよい。

【0121】クラス(i)ドーパントは通常の有用な濃度で利用できる。好ましい濃度範囲は 10^{-4} ～ 10^{-1} モル/銀モルであり、最も好ましくは 10^{-6} ～ 5×10^{-1} モル/銀モルの範囲である。

【0122】以下にクラス(i)のドーパントを具体的に例示する。

- (i-1) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$
- (i-2) $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$
- (i-3) $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{-4}$
- (i-4) $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{-4}$
- (i-5) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$
- (i-6) $[\text{Fe}(\text{ピラジン})(\text{CN})_5]^{-4}$
- (i-7) $[\text{RuCl}(\text{CN})_5]^{-4}$
- (i-8) $[\text{OsBr}(\text{CN})_5]^{-4}$
- (i-9) $[\text{RhF}(\text{CN})_5]^{-3}$
- (i-10) $[\text{In}(\text{NCS})_6]^{-3}$

- (i-11) $[\text{FeCO}(\text{CN})_5]^{-3}$
- (i-12) $[\text{RuF}_2(\text{CN})_4]^{-4}$
- (i-13) $[\text{OsCl}_2(\text{CN})_4]^{-4}$
- (i-14) $[\text{RhI}_2(\text{CN})_4]^{-3}$
- (i-15) $[\text{Ga}(\text{NCS})_6]^{-3}$
- (i-16) $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{OCN})]^{-4}$
- (i-17) $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{N}_3)]^{-4}$
- (i-18) $[\text{Os}(\text{CN})_5(\text{SCN})]^{-4}$
- (i-19) $[\text{Rh}(\text{CN})_5(\text{SeCN})]^{-3}$
- (i-20) $[\text{Os}(\text{CN})\text{Cl}_5]^{-4}$
- (i-21) $[\text{Fe}(\text{CN})_3\text{Cl}_3]^{-3}$
- (i-22) $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{-1}$

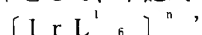
【0123】クラス(i)ドーパントが負の正味電荷を有している場合、このドーパントは、沈澱が行われている間に反応容器に添加されると、対イオンと会合すると解される。この対イオンはあまり重要でない。というのは、この対イオンは、溶液中ではドーパントからイオンとして解離し、粒子内に組み込まれないからである。ハロゲン化銀の沈澱物と完全に適合性であることが知られている通常の対イオンとして、アンモニウムイオンやアルカリ金属イオンなどがある。同じコメントが、別途以下に述べるクラス(ii)のドーパントに当てはまることは明らかである。

【0124】クラス(ii)ドーパントは、少なくとも2つのチアゾール配位子又は置換チアゾール配位子を含むイリジウム配位錯体である。慎重な科学研究によって、VIII族の六ハロ配位錯体が深い電子トラップをつくることが明らかになっている(R. S. Eachus, R. E. Graves及びM. T. OlmのJ. Chem. Phys. 69巻4580～4587頁1978年及びPhysica Status Solidi A, 57巻429～437頁1980年; 並びにR. S. EachusとM. T. Olm, Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C. phys. Chem. 83, 3巻3～48頁1986年に説明されている)。本発明を実施するのに使用されるクラス(ii)のドーパントは、このような深い電子トラップをつくると考えられる。そのチアゾール配位子は、そのドーパントのハロゲン化銀粒子への組込みを妨害しない、写真として許容できる置換基で置換してもよい。代表的な置換基としては、低級アルキル（例えば、1～4個の炭素原子を有するアルキル基）があり、具体的にいえばメチルがある。本発明で利用できる置換チアゾール配位子の具体例は5-メチルチアゾールである。クラス(ii)ドーパントは、好ましくは、各々、シアノ配位子より電気陽性度が高い配位子を有するイリジウム配位錯体である。具体的に好ましい形態で、クラス(ii)ドーパントを形成する配位錯体のその他の非チアゾール又は非置換チアゾールの配位子はハライド配位子である。

【0125】Olmらの米国特許第5,360,712号、Olmらの米国特許第5,457,021号及びKuro

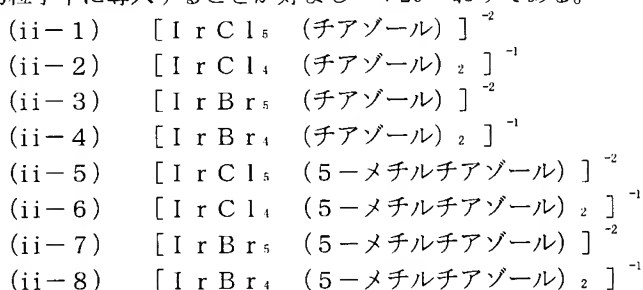
motoらの米国特許第5, 462, 849号に開示されている有機配位子を含有する配位錯体の中からクラス (i) のドーパントを選択することが具体的に考えられる。

【0126】好ましい形態で、クラス (ii) のドーパントとして、下記式 (II) :



(式中、 n' はゼロ、-1、-2、-3又は-4であり；そして L^{I} は独立して選択できる6個の橋かけ配位子を表す。但し、これら配位子のうち少なくとも4個はアニオン配位子であり、これら配位子は各々シアノ配位子より電気陽性度が高く、そしてこれら配位子のうち少なくとも1つはチアゾール又は置換チアゾールの配位子を含有している) を満たす六配位錯体を利用することを目的としている。具体的に好ましい形態で、これら配位子のうち少なくとも4つは、塩化物又は臭化物の配位子などのハロゲン化物の配位子である。

【0127】クラス (ii) のドーパントは、銀の少なくとも50% (最も好ましくは85%そして最適には90%) が沈澱した後であるが、粒子の中心部分の沈澱が完了する前に、高塩化物粒子中に導入することが好まし



【0130】本発明の1つの好ましい側面で、マゼンタ色素生成カプラーを使用する層において、クラス (ii) のドーパントと OsCl_5 (NO) ドーパントを組み合わせると好ましい結果が得られることが見出された。本発明の利点を示す乳剤は、主として(>50%) {100}結晶面を有する従来の高塩化物ハロゲン化銀粒子の沈澱を、上記のようにクラス (i) と (ii) のドーパントの組合せを利用することによって改変して、実現することができる。

【0131】沈澱したハロゲン化銀粒子は、銀に対して50モル%を超える塩化物を含有している。その粒子は、銀に対して、好ましくは、少なくとも70%の塩化物そして最適には少なくとも90モル%の塩化物を含有している。ヨウ化物は、粒子中にその溶解限度まで存在してもよく、そしてヨウ塩化銀粒子中に、一般的な沈澱条件下、銀に対し約11モル%含有されている。ヨウ化物は、大部分の写真用途で、銀に対して、好ましくは5モル%未満までに、最も好ましくは2モル%未満までに制限される。

【0132】臭化銀と塩化銀はすべての比率で混合する。従って、塩化物及びヨウ化物が占めていない全ハロゲン化物の50モル%までの部分は臭化物であってもよ

*い。クラス (ii) のドーパントは、銀の99% (最も好ましくは97%そして最適には95%) が沈澱してしまう前に導入することが好ましい。完全に沈澱した粒子構造について述べると、クラス (ii) のドーパントは、好ましくは、銀の少なくとも50% (最も好ましくは85%そして最適には90%) を囲み、そして、その銀がいつも中心の方に位置していて、高塩化物粒子を形成するハロゲン化銀の全中心部分(銀の99%)を占め、最も好ましくは97%を占めそして最適には95%を占める内殻領域内に存在していることが好ましい。クラス (i) のドーパントは先に境界を定めた内殻領域全体に分布していてもよく、又は内殻領域内に1つ以上のバンドとして添加することもできる。

【0128】クラス (ii) のドーパントは、通常の有用な濃度で利用できる。好ましい濃度範囲は 10^{-9} ~ 10^{-4} モル/銀モルである。イリジウムは、 10^{-8} ~ 10^{-5} モル/銀モルの濃度範囲で使用することが最も好ましい。

【0129】クラス (ii) のドーパントの具体例は次のとおりである。

い。カラー反射プリント (すなわちカラー印画紙) は臭化物を使うが、一般に銀に対して10モル%未満までに制限され、そしてヨウ化物は銀に対して1モル%未満までに制限される。

【0133】広く使用される形態で、高塩化物粒子は沈澱して、立方体の粒子、すなわち{100}の主要面及び長さの等しい辺を有する粒子を生成する。実際には、熟成作用によって、通常、粒子の辺と角がある程、丸くなる。しかし、極端な熟成条件を除いて、粒子の全表面積の実質的に50%以上を、{100}結晶面が占めている。

【0134】高塩化物の14面体粒子は立方体粒子の変形である。これらの粒子は6個の{100}結晶面と8個の{111}結晶面を有している。14面体の粒子は、全表面積の50%を超える面積を{100}結晶面が占めているということで本発明の目的に含まれている。

【0135】カラー印画紙に利用する高塩化物粒子中にヨウ化物を組み込むことは避けるか又は最少限にすることが通常のプラクティスであるが、{100}結晶面を有し、そして場合によっては1つ以上の{111}面を有するヨウ塩化銀粒子が例外的なレベルの写真スピード

を提供することが最近観察された。これらの乳剤には、ヨウ化物が、銀に対して0.05～3.0モル%の全体濃度で組み込まれ、そしてその粒子は、実質的にヨウ化物を含有しない50オングストロームより厚い表面殻、及び銀全体の少なくとも55%を占めるコアを囲み、最大のヨウ化物濃度を有する内殻を有している。このような粒子構造はChenらのEPO第0718,679号に説明されている。

【0136】他の改善された形態では、高塩化物粒子は、{100}主面を有する平板状粒子の形態をとることができる。好ましい高塩化物{100}平板粒子の乳剤は、平板状粒子が全粒子の投影面積の少なくとも70%（最も好ましくは少なくとも90%）を占める乳剤である。好ましい高塩化物{100}平板状粒子乳剤は、平均アスペクト比が少なくとも5（最も好ましくは少なくとも>8）である。平板状粒子は一般に、厚みが0.3μmより小さく、好ましくは0.2μmより小さくそして最適には0.07μmより小さい。高塩化物{100}平板状粒子乳剤とその製造方法は、Maskaskyの米国特許第5,264,337号と同第5,292,632号、Houseらの米国特許第5,320,938号、Brustらの米国特許第5,314,798号、及び米国特許第5,413,904号に開示されている。

【0137】主として{100}結晶面を有する高塩化物粒子を、上記のクラス(i)及びクラス(ii)のドーパントと組合せて沈殿させ、所望の画像形成用途に適応させるために乳剤に適した通常の添加剤を加えた後、化学増感と分光増感を便利な通常の形態で行うことができる。これらの通常の特徴は、上記のリサーチディスクロージャー、アイテム38957の特に以下の項に説明されている。

【0138】III. 乳剤の洗浄；

IV. 化学増感；

V. 分光増感と減感；

VII. カブリ防止剤と安定剤；

VIII. 吸収剤と散乱剤；

IX. コーティングと物理特性改変添加物；及び

X. 色素画像形成剤と改質剤

【0139】一般に、銀全体に対して1%未満のいくらかの追加のハロゲン化銀を導入して、化学増感を容易に行えるようにすることができる。また、ハロゲン化銀は、ホスト粒子の選択された部位にエピタキシャル的に堆積させてその感度を増大できることも知られている。例えば、コーナーエピタキシーを有する高塩化物{100}平板状粒子がMaskaskyの米国特許第5,275,930号に説明されている。明確な境界画定を行うため、用語「ハロゲン化銀粒子」は、本願で利用する場合、粒

子の最終{100}結晶面が形成される時点までの粒子を形成するのに必要な銀を包含するのに用いる。粒子の表面積の少なくとも50%を占める先に形成された{100}結晶面の上に位置しない後から堆積したハロゲン化銀は、ハロゲン化銀粒子を形成する全体の銀を決定する際には除外される。従って、選択された部位エピタキシーを生じる銀はハロゲン化銀粒子の部分ではないが、堆積して粒子の最終の{100}結晶面を提供するハロゲン化銀は、組成が、先に沈殿したハロゲン化銀と大きく異なっている場合でも、粒子を形成する全体の銀に含まれる。

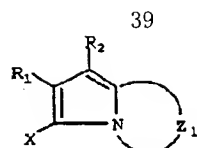
【0140】考えられる最も簡単な形態では、本発明の一つの態様の電子印刷法に用いる場合が考えられる記録要素は、リサーチディスクロージャー、アイテム38957、XVI「支持体」に記載されているもののような、通常の写真用支持体の上にコートされた上述の乳剤説明を満たす単一乳剤層からなることができる。一つの好ましい形態では、支持体は白色反射支持体、例えば、反射顔料を含むか又は載せた写真用紙支持体又はフィルム支持体である。支持体の背後に置いた照明を用いて印刷画像を見るためには、たとえばDuratrans™又はDuralear™支持体のような、白色半透明の支持体を用いるのが好ましい。

【0141】画像色素生成カプラーが要素に含まれているが、例えば、酸化された発色現像主薬と反応してシアン色素を生成するカプラーがある。これらのカプラーについては、代表的な特許及び刊行物、例えば米国特許第2,367,531号、同第2,423,730号、同第2,474,293号、同第2,772,162号、同第2,895,826号、同第3,002,836号、同第3,034,892号、同第3,041,236号、同第4,883,746号及びAgfaMittellungen, III巻156～175頁1961年に発表された「FarbKuppler-Eine Literatur Übersicht」に記載されている。好ましくは、これらのカプラーは、酸化された発色現像主薬と反応してシアン色素を生成するフェノール類とナフトール類である。また、例えば、欧州特許第491,197号、同第544,322号、同第556,700号、同第556,777号、同第565,096号、同第570,006号及び同第574,948号各明細書に記載されているシアンカプラーも好ましい。

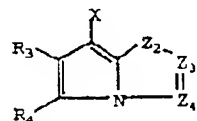
【0142】一般的なシアンカプラーは下記式で表される。

【0143】

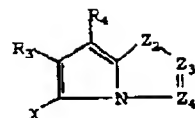
【化1】



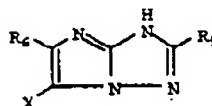
シアン-1



シアン-3



シアン-2



シアン-4

【0144】上記式中、 R_1 、 R_3 及び R_5 は各々水素又は置換基を表し； R_2 は置換基を表し； R_3 、 R_4 及び R_7 は各々、電子求引性基を表し、そのハメットの置換基定数 σ_{para} が 0.2 以上であり、そして R_3 と R_4 の σ_{para} 値の合計が 0.65 以上であり； R_6 はハメットの置換基定数 σ_{para} が 0.35 以上である電子求引性基を表し； X は水素又はカップリング離脱基を表し； Z_1 は少なくとも 1 つの解離基を有する、窒素含有の 6 員複素環を形成するのに必要な非金属原子を表し； Z_2 は $-C(R_7)=$ 及び $-N=$ を表し；そして Z_3 と Z_4 は各々 $-C(R_8)=$ 及び $-N=$ を表す。

【0145】本発明の目的を達成するため用いられる「NBカプラー」は、現像主薬の 4-アミノ-3-メチル-N-エタール-N-(2-メタンスルホンアミドエチル)アニリンセスキサルフェートヒドレートとカップリングして、溶媒のセバシン酸ジ-n-ブチルに色素を溶解した 3% w/v 溶液を「スピンコーティング」したときのその吸収スペクトルの左バンド幅 (LBW) が、同じ色素をアセトニトリルに溶解した 3% w/v 溶液の場合の LBW より少なくとも 5 nm 小さい色素を生成できる色素生成カプラーである。色素のスペクトル曲線の LBW は、スペクトル曲線の左側と、最大値の 1/2 の濃度で測定した最大吸収の波長との間の距離である。

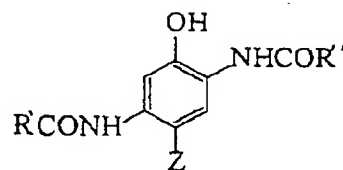
【0146】「スピンコーティング」の試料は、まず、色素と溶媒のセバシン酸ジ-n-ブチルに溶解した溶液 (3% w/v) を調製して作製される。色素が溶解しない場合は、塩化メチレンをいくらか添加することによって溶解できる。その溶液を濾過し、次に、その溶液 0.1 ~ 0.2 mL を、透明なポリエチレンテレフタレート支持体 (ほぼ 4 cm × 4 cm) に塗布し、次いでスピンコーティング装置、Model No. EC101 (米国テキサス州ガーランド所在の Headway Research Inc. から入手できる) を用いて 4,000 RPM でスピンさせる。次いで、このようにして調製された色素試料の透過スペクトルを記録する。

【0147】好ましい「NBカプラー」は、セバシン酸 n-ブチル内で、スピンコーティングを行ったときの吸収スペクトルの LBW が、アクリロニトリルに溶解した 3% 溶液 (w/v) の同じ色素の LBW より少なくとも 15 nm 小さく好ましくは少なくとも 25 nm 小さい色素を生成する。

【0148】好ましい態様で、本発明において有用なシアン色素生成「NBカプラー」は下記式 (IA) で表される。

【0149】

【化2】



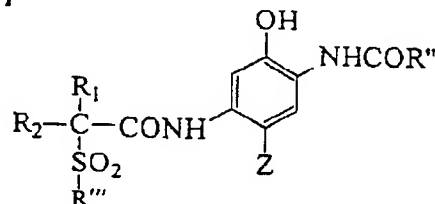
(IA)

【0150】式中、 R' と R'' は、カプラーが本願で定義した「NBカプラー」であるように選択された置換基であり；そして Z は水素原子、又はカプラーと酸化された発色現像主薬との反応によって分離させることができる基である。

【0151】式 (IA) で表されるカプラーは、置換基 R' と R'' が好ましくは未置換の又は置換されたアルキル、アリール、アミノ、アルコキシ及び複素環の基から独立して選択される 2,5-ジアミドフェノールのシアンカプラーである。さらに好ましい態様で、「NBカプラー」は下記式 (I) で表される。

【0152】

【化3】



(I)

【0153】式中、 R'' と R''' は未置換のもしくは置換されたアルキル、アリール、アミノ、アルコキシ及び複素環基から独立して選択され；そして Z は前記定義と同じであり； R_1 と R_2 は独立して、水素又は未置換のもしくは置換されたアルキル基であり；そして一般的に、 R'' はアルキル、アミノ又はアリール基であり、好適なのはフェニル基である。 R''' は望ましくは、ア

ルキル基又はアリール基、又は窒素、酸素及び硫黄から選択される1つ以上のヘテロ原子を含有する5～10員複素環であり、なおこの環基は未置換でも置換されていてもよい。

【0154】好ましい態様で、式(I)で表されるカプラーは、その5-アミド部分が、 α 位置を特定のスルホン基($-\text{SO}_2^-$)で置換されているカルボン酸のアミドである2, 5-ジアミノフェノールであり、例えば米国特許第5, 686, 235号に記載されている。そのスルホン部分は、未置換の又は置換されたアルキルスルホンもしくは複素環スルホンであるか、又は、好ましくは、特にメタ及び/又はパラの位置が置換されているアリールスルホンである。

【0155】式(I)又は(IA)で表される上記構造を有するカプラーには、浅色的にシフトして一般に620～645nmの範囲内にある吸収最大(λ_{max})を有する吸収曲線の短波長側に非常に鋭角的にカットする色素色相を有する画像色素を生成するシアノ色素生成「NBカプラー」が含まれており、これらのカプラーは、カラー写真印画紙に優れた色の再現と高い色の彩度を生成させるのに理想的に適している。

【0156】式(I)について述べると、 R_1 と R_2 は、独立して水素か、又は炭素原子を好ましくは1～24個、特に1～10個有する未置換の又は置換されたアルキル基であり、好適なものはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、ブチルもしくはデシル基、又は1つ以上のフッ素、塩素又は臭素原子で置換されたアルキル基例えばトリフルオロメチル基である。好適なのは、 R_1 と R_2 のうち少なくとも一方が水素原子であり、そして、 R_1 と R_2 の一方だけが水素原子である場合、 R_1 と R_2 の残った方は、好ましくは1～4個の炭素原子を有し、より好ましくは1～3個の炭素原子を有しそして望ましくは2個の炭素原子を有するアルキル基である。

【0157】用語「アルキル」は、本願の明細書全体を通じて使用する場合、特にことわらない限り、アルケニルを含む、不飽和の又は飽和の直鎖又は分枝鎖のアルキル基を意味し、そして3～8個の炭素原子を有するシクロアルケニルを含むアラルキルと環式アルキル基が含まれ、そして用語「アリール」には特に縮合アリールが含まれる。

【0158】式(I)において R'' は、適切には、未置換のもしくは置換されたアミノ、アルキルもしくはアリール基、又は窒素、酸素及び硫黄から選択される1つ以上のヘテロ原子を含有する5～10員複素環である。なおこの環は未置換であるか又は置換されているが、より好適なのは未置換の又は置換されたフェニル基である。

【0159】このアリール又は複素環リングの好適な置換基の例としては、シアノ、クロロ、フルオロ、ブromo、ヨード、アルキル、もしくはアリールカルボニ

ル、アルキルもしくはアリールオキシカルボニル、カルボンアミド、アルキルもしくはアリールカルボンアミド、アルキルもしくはアリールスルホニル、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ、アルキルもしくはアリールオキシスルホニル、アルキルもしくはアリールスルホキシド、アルキルもしくはアリールスルファモイル、アルキルもしくはアリールスルホンアミド、アリール、アルキル、アルコキシ、アリールオキシ、ニトロ、アルキルもしくはアリールウレイド、及びアルキルもしくはアリールカルバモイル基があり、これらの基はいずれもさらに置換されてもよい。好ましい基は、ハロゲン、シアノ、アルコキシカルボニル、アルキルスルファモイル、アルキルスルホンアミド、アルキルスルホニル、カルバモイル、アルキルカルバモイル又はアルキルカルボンアミドである。適切には、 R'' は4-クロロフェニル、3, 4-ジクロロフェニル、3, 4-ジフルオロフェニル、4-シアノフェニル、3-クロロ-4-シアノフェニル、ペンタフルオロフェニル又は3-もしくは4-スルホンアミドフェニル基である。

【0160】式(I)において、 R''' がアルキルである場合、 R''' は置換されていないか又はハロゲンもしくはアルコキシなどの置換基で置換されてもよい。 R''' がアリール又は複素環である場合、置換されていてもよい。それは、 α 位がスルホニル基で置換されないことが望ましい。

【0161】式(I)において、 R''' がフェニル基である場合、ハロゲン、及び未置換のもしくは置換されたアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、アシルアミノ、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ、アルキルもしくはアリールスルファモイル、アルキルもしくはアリールスルファモイルアミノ、アルキルもしくはアリールスルホンアミド、アルキルもしくはアリールウレイド、アルキルもしくはアリールオキシカルボニル、アルキルもしくはアリールオキシカルボニルアミノ及びアルキルもしくはアリールカルバモイル基からなる群から独立して選択される1～3個の置換基で、メタ位置及び/又はパラ位置を置換されてもよい。

【0162】特に、各置換基は、アルキル基、例えばメチル、*t*-ブチル、ヘプチル、ドデシル、ペンタデシル、オクタデシル又は1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル; アルコキシ基、例えばメトキシ、*t*-ブトキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ又はオクタデシルオキシ; アリールオキシ基、例えばフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ又は4-ドデシルフェノキシ; アルキルもしくはアリールアシルオキシ基、例えばアセトキシ又はドデカノイルオキシ; アルキルもしくはアリールアシルアミノ基、例えばアセトアミド、ヘキサデカンア

10

20

30

40

50

ミド又はベンズアミド；アルキルもしくはアリールスルホニル基、例えばメチルスルホニルオキシ、ドデシルスルホニルオキシ又は4-メチルフェニルスルホニルオキシ；アルキルもしくはアリールスルファモイル基、例えばN-ブチルスルファモイル又はN-4-*t*-ブチルフェニルスルファモイル；アルキルもしくはアリールスルファモイルアミノ基、例えばN-ブチルスルファモイルアミノ又はN-4-*t*-ブチルフェニルスルファモイルアミノ；アルキルもしくはアリールスルホンアミド基、例えばメタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド又は4-クロロフェニルスルホンアミド；アルキルもしくはアリールウレイド基、例えばメチルウレイド又はフェニルウレイド；アルコキシもしくはアリアルコキシカルボニル基、例えばメトキシカルボニル又はフェノキシカルボニル；アルコキシもしくはアリアルコキシカルボニルアミノ基、例えばメトキシカルボニルアミノ又はフェノキシカルボニルアミノ；アルキルもしくはアリールカルバモイル基、例えばN-ブチルカルバモイル又はN-メチル-N-ドデシルカルバモイル；又はペルフルオロアルキル基、例えばトリフルオロメチル又はヘプタフルオロプロピルでもよい。

【0163】上記置換基は1～30個の炭素原子を有するものが適切であり、より好ましくは8～20個の脂肪族炭素原子を有している。望ましい置換基は、12～18個の脂肪族炭素原子を有するアルキル基、例えばドデシル、ペンタデシルもしくはオクタデシル；又は8～18個の脂肪族炭素原子を有するアルコキシ基、例えばドデシルオキシ及びヘキサデシルオキシ；又はハロゲン、例えばメタもしくはパラのクロロ基；又はカルボキシ；又はスルホンアミドである。これらの基はいずれも、酸素などの割込みヘテロ原子を含有して、例えばポリアルキレンオキシド類を生成することができる。

【0164】式(I)又は(IA)において、Zは水素原子、又はカプラーと酸化された発色現像主薬との反応によって分離される基、すなわち写真技術の分野で「カップリング離脱基」として知られている基であり、好ましくは水素、クロロ、フルオロ、置換されたアリアルコ*

*キシ又はメルカプトテトラゾールであり、いっそう好ましくは水素又はクロロである。

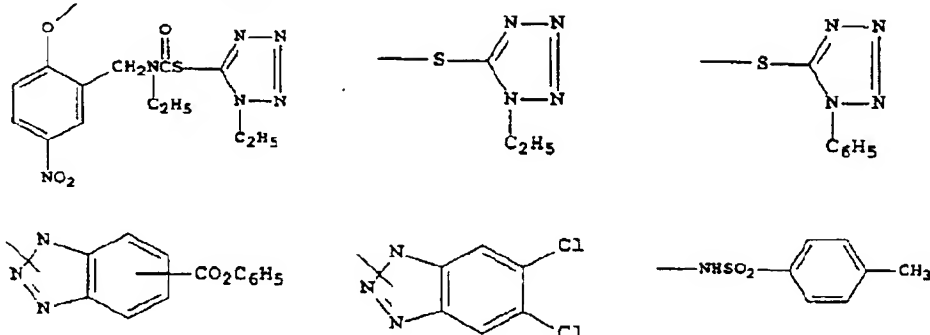
【0165】このような基のあるなしによって、カプラーの化学的当量性すなわちカプラーが2当量のカプラーか又は4-当量のカプラーなのかが決定され、その特定の性質がカプラーの反応性を改変できる。このような基は、カプラーがコートされている層又は写真記録材料の他の層に、カプラーから放出された後、色素生成、色素色相の調節、現像の加速又は阻害、漂白の加速又は阻害、電子移動の促進、色の修正などの機能を実施することによって有利に作用することができる。

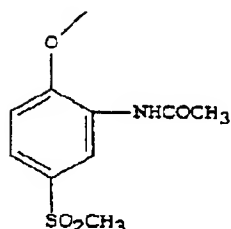
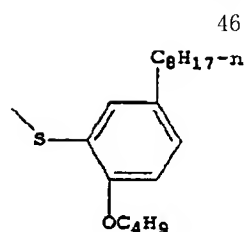
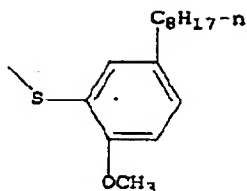
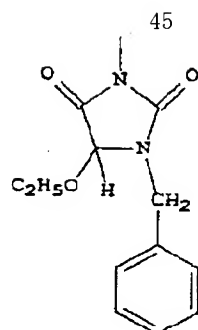
【0166】このようなカップリング離脱基の代表的なクラスには、例えば、ハロゲン、アルコキシ、アリアルコキシ、ヘテロシクリルオキシ、スルホニルオキシ、アシルオキシ、アシル、ヘテロシクリルスルホンアミド、ヘテロシクリルチオ、ベンゾチアゾリル、ホスホニルオキシ、アルキルチオ、アリアルチオ及びアリアルアゾが含まれる。これらのカップリング離脱基は、当該技術分野で知られており、例えば米国特許第2,455,169号、同第3,227,551号、同第3,432,521号、同第3,467,563号、同第3,617,291号、同第3,880,661号、同第4,052,212号及び同第4,134,766号；英国特許及び英国特許出願公開第1,466,728号、第1,531,927号、第1,533,039号、第2,066,755A号及び第2,017,704A号に記載されている。ハロゲン、アルコキシ及びアリアルコキシ基が最も適切である。

【0167】特定のカップリング基の例は、 $-C1$ 、 $-F$ 、 $-Br$ 、 $-SCN$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_6H_5$ 、 $-OCH_2C(=O)NHCH_2CH_2OH$ 、 $-OCH_2C(O)NHCH_2CH_2OCH_3$ 、 $-OCH_2C(O)NHCH_2CH_2OC(=O)OCH_3$ 、 $-P(=O)(OC_2H_5)_2$ 、 $-SCH_2CH_2COOH$ 、

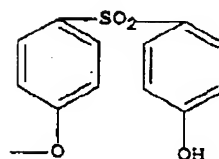
【0168】

【化4】





及び



である。

【0169】一般に、カップリング離脱基は塩素原子、水素原子又はp-メトキシフェノキシ基である。

【0170】これらの置換基は、カプラーが分散されている有機溶媒中のカプラーと生成した色素を十分にバラストするように選択することが不可欠である。このバラストリングは、1つ以上の置換基に、疎水性の置換基を提供することによって達成できる。一般に、バラスト基は、カプラーが、写真要素にコートされている層から実質的に拡散しないようにするため、カプラー分子に十分なかさ和水に対する不溶性を与える大きさと立体配置を有する有機基である。従って、置換基の組合せはこれらの基準を満たすため適切に選択される。効率的にするため、バラストは、通常、少なくとも8個の炭素原子を有し、そして一般に10~30個の炭素原子を有してい

20

30

る。また、好適なバラストリングは、組み合わせてこれらの基準を満たす複数の基を提供することによって達成することもできる。本発明の好ましい態様で、式(I)のR₁は、小さなアルキル基又は水素である。従って、これらの態様でバラストは主として他の基の一部として配置される。さらに、カップリング離脱基Zがバラストを含有していても、他の置換基もバラストする必要がある場合が多い。というのは、Zはカップリング行われると分子からなくなるからである。従ってバラストは、Z以外の基の一部として提供されると最も有利である。

【0171】以下の例は、さらに、本発明の好ましいカプラーを示す。本発明はこれらの例に限定されると解釈すべきではない。

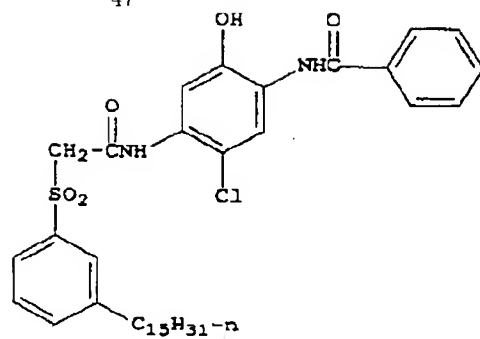
【化6】

(25)

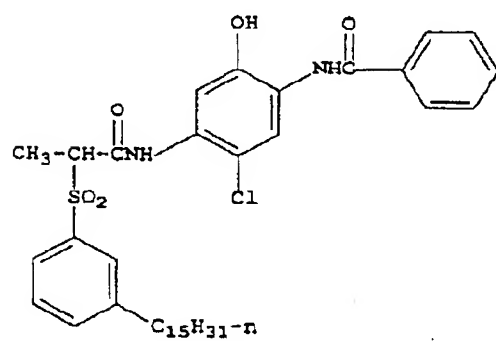
特開 2001-133933

48

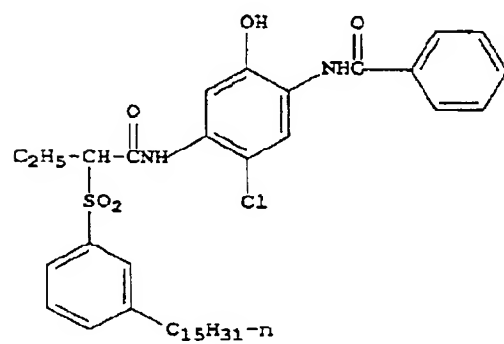
47



IC-1



IC-2



IC-3

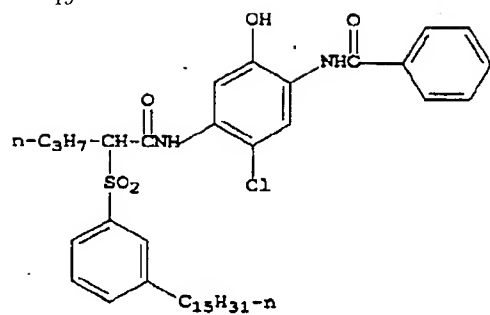
【化7】

(26)

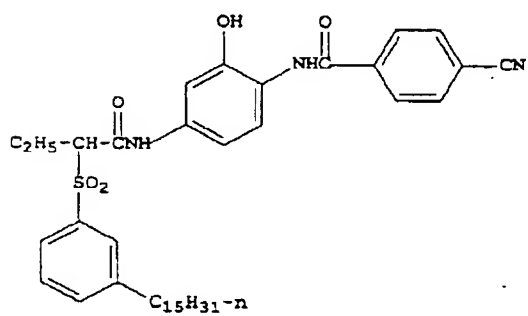
特開 2001-133933

50

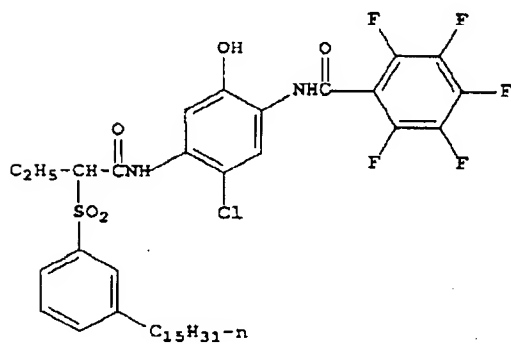
49



IC-4



IC-5



IC-6

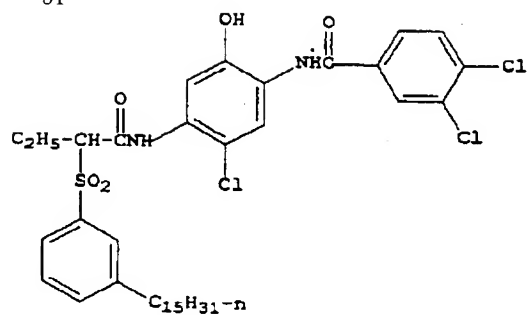
【化8】

(27)

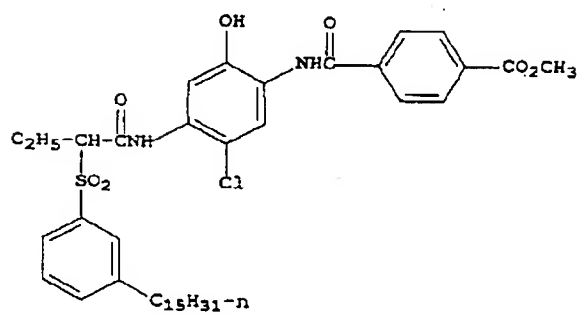
特開 2001-133933

51

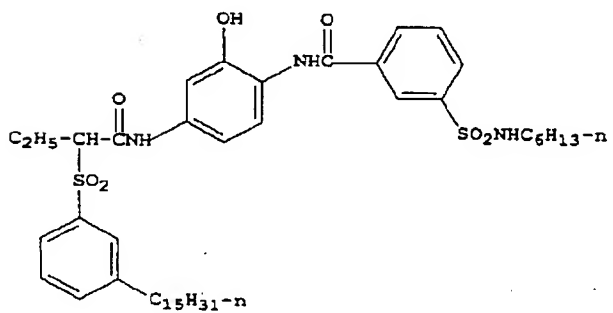
52



IC-7

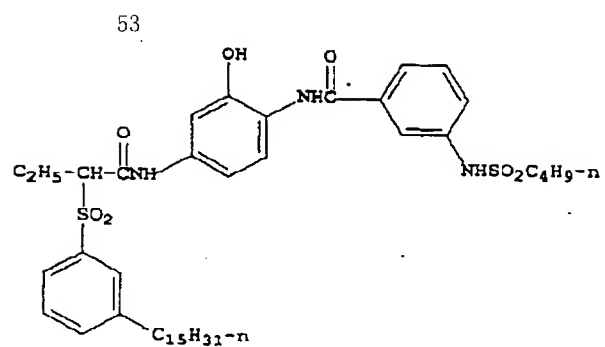


IC-8

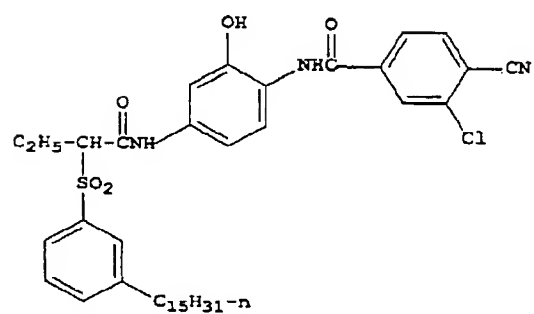


IC-9

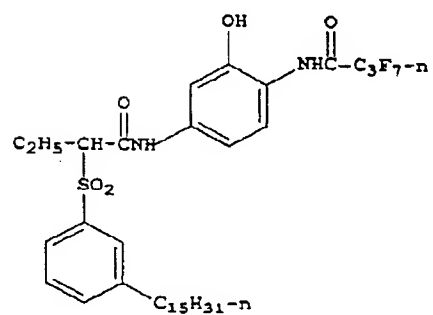
【化 9】



IC-10



IC-11



IC-12

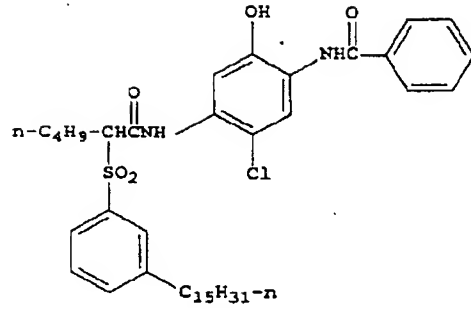
【化10】

(29)

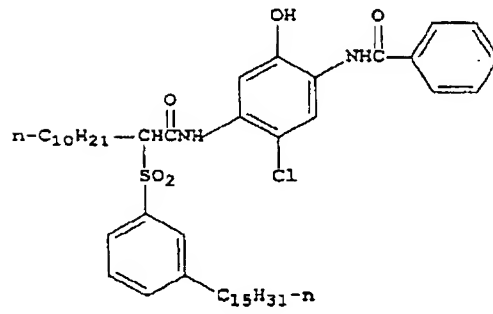
特開 2001-133933

55

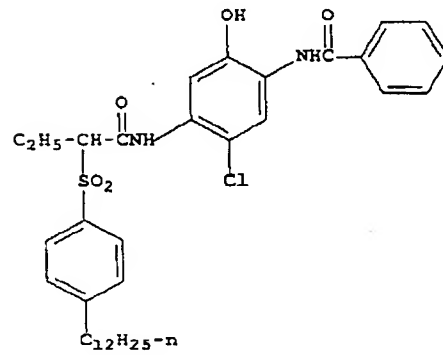
56



IC-13



IC-14



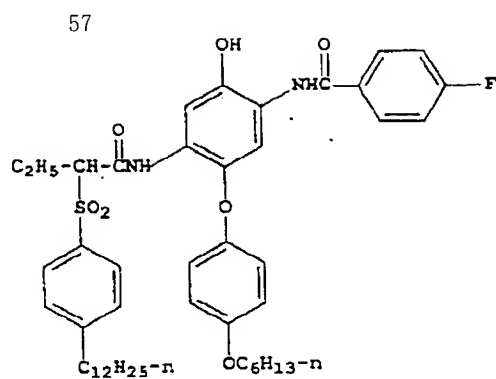
IC-15

【化 11】

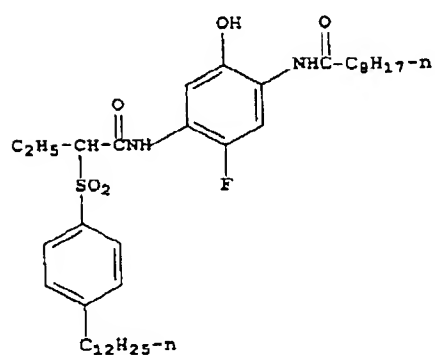
(30)

特開 2001-133933

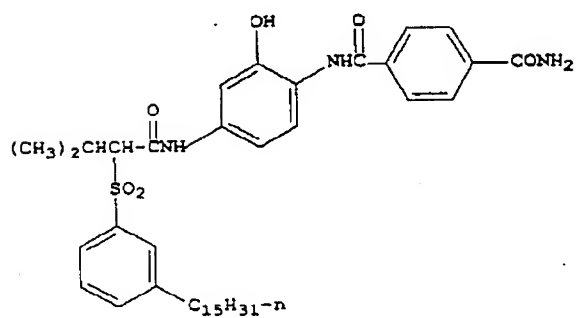
58



IC-16



IC-17



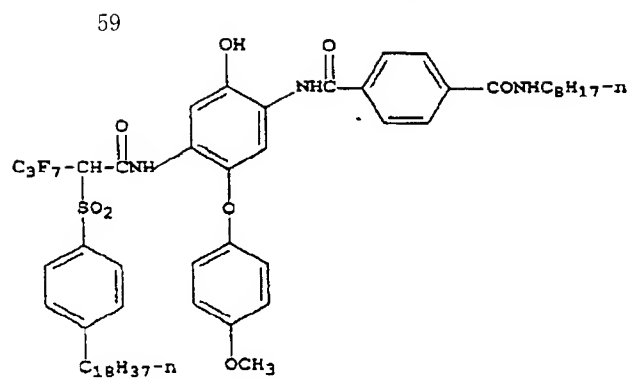
IC-18

【化 1 2】

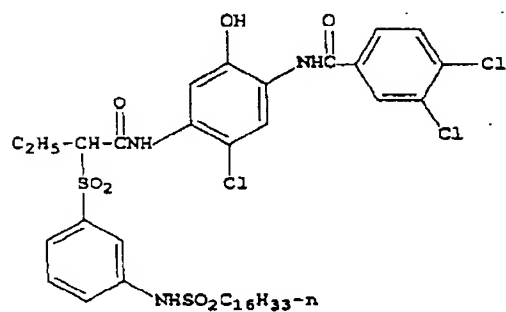
(31)

特開 2001-133933

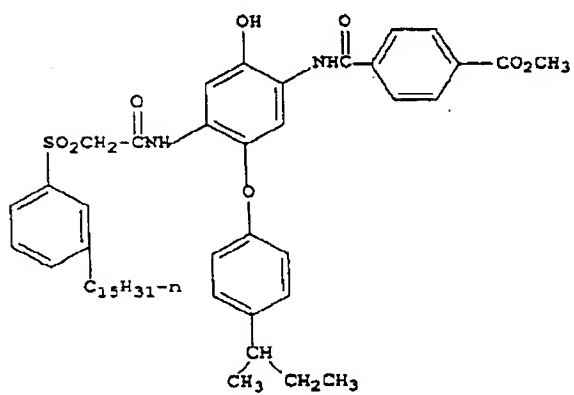
60



IC-19



IC-20

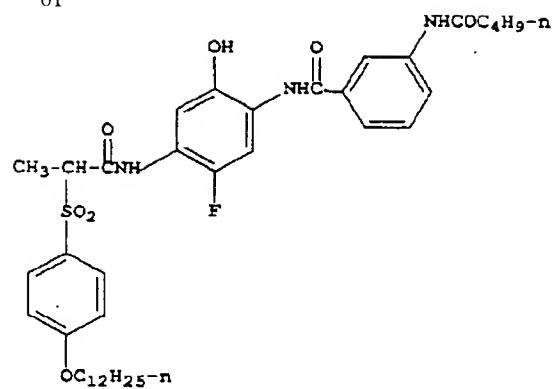


IC-21

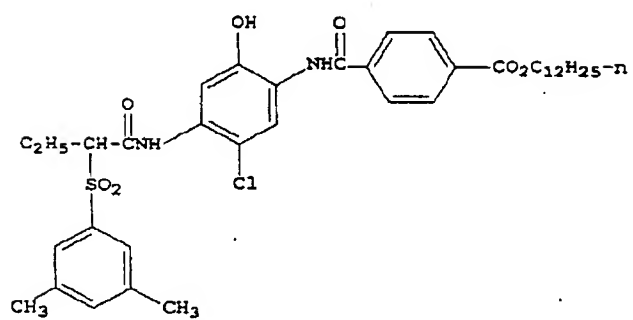
【化13】

61

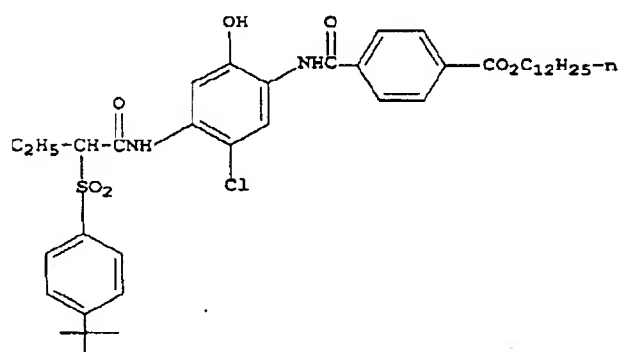
62



IC-22



IC-23



IC-24

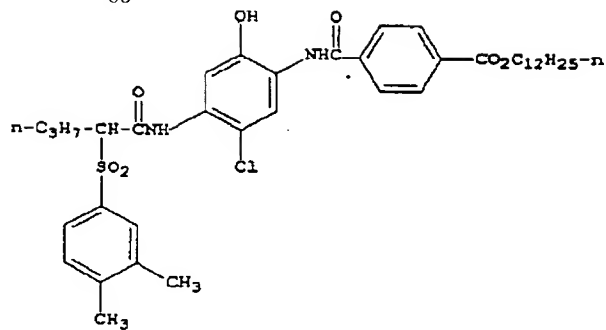
【化 14】

(33)

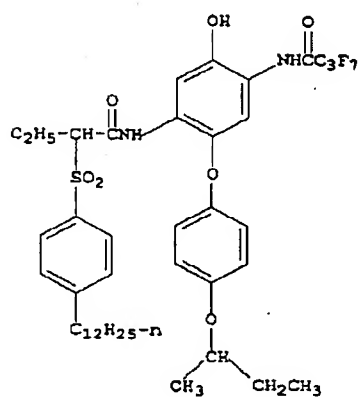
特開 2001-133933

63

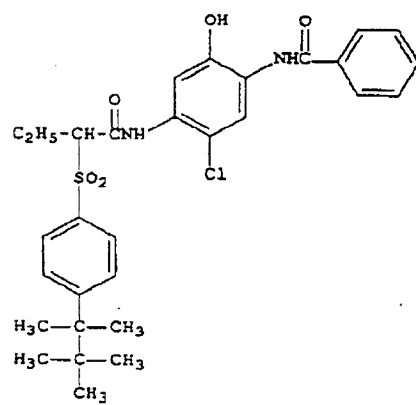
64



IC-25



IC-26



IC-27

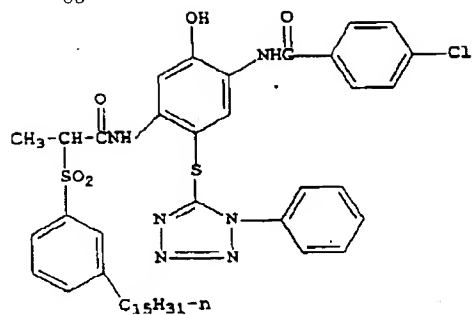
【化15】

(34)

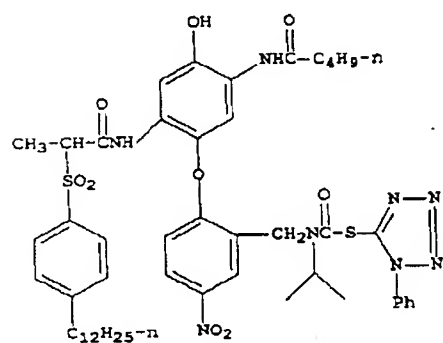
特開 2001-133933

65

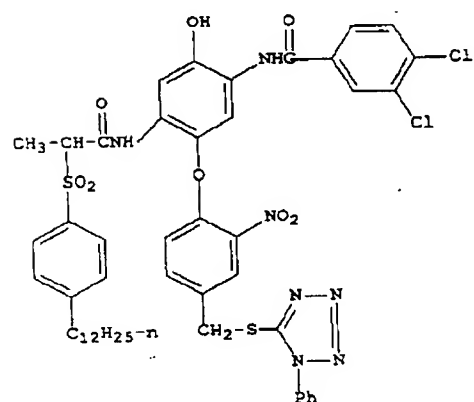
66



IC-28



IC-29



IC-30

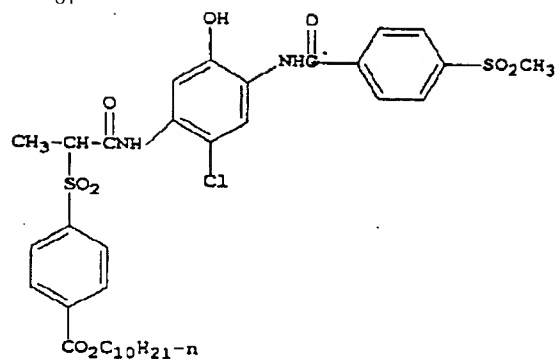
【化16】

(35)

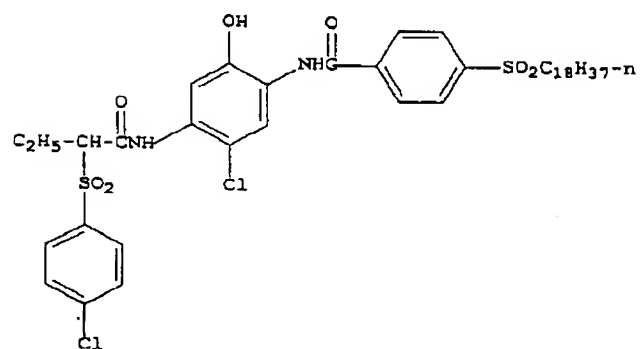
特開 2001-133933

67

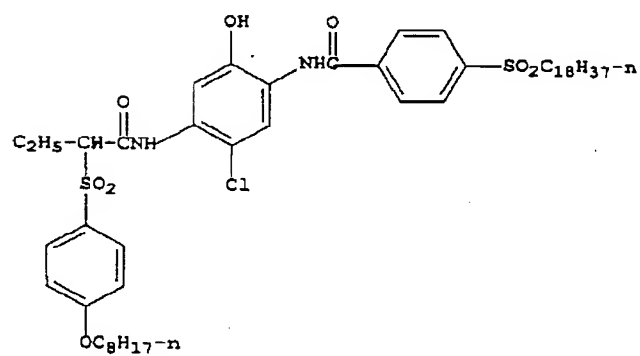
68



IC-31



IC-32



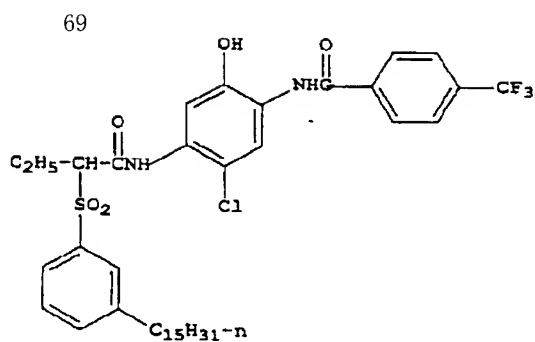
IC-33

【化 17】

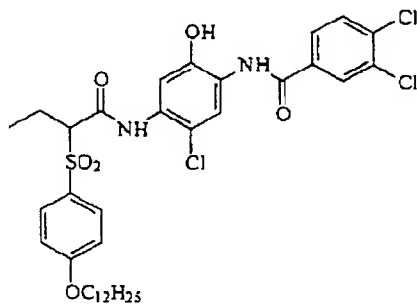
(36)

特開 2001-133933

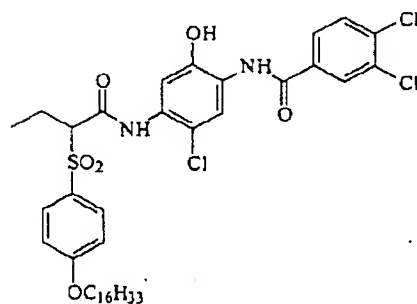
70



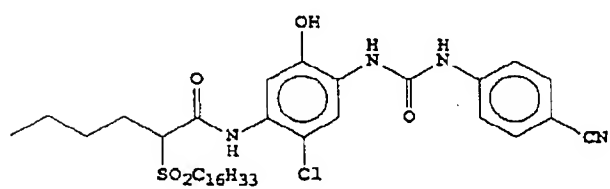
IC-34



IC-35

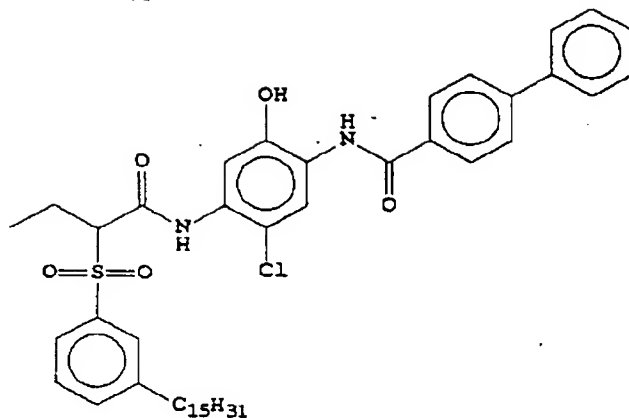


IC-36

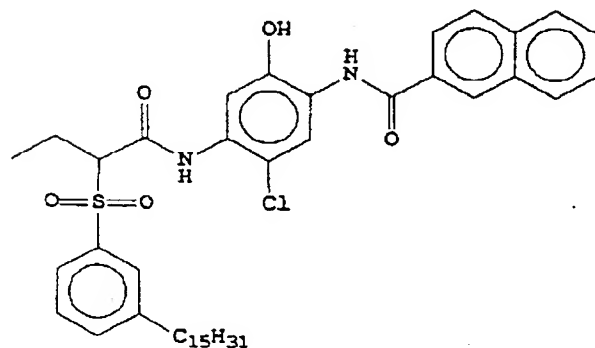


IC-37

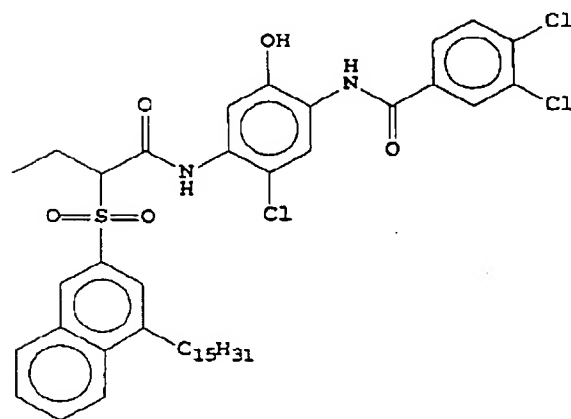
【化 18】



IC-38



IC-39



IC-40

【0172】好ましいカプラーはIC-3、IC-7、IC-35及びIC-36である。なぜならば、これらカプラーの左バンド幅が好適に狭いからである。

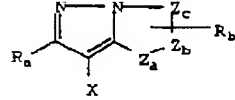
【0173】酸化された発色現像主薬と反応してマゼンタ色素を生成するカプラーは、下記の代表的な特許及び 40
刊行物、すなわち、米国特許第2,311,082号、同第2,343,703号、同第2,369,489号、同第2,600,788号、同第2,908,573号、同第3,062,653号、同第3,152,896号、同第3,519,429号、同第3,758,309号；AgtaMitteilungen, 3巻126～156頁1961年に発表された「Farbkupper-eine Literature Übersicht」に記載されている。このようなカプラーと 50
しては、酸化された発色現像主薬と反応してマゼンタ色

素を生成するピラズロン類、ピラズロトリアゾール類又はピラズロベンゾイミダゾール類が好ましい。特に好ましいカプラーは、1H-ピラズロ〔5,1-c〕-1,2,4-トリアゾールと1H-ピラズロ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾールである。1H-ピラズロ〔5,1-c〕-1,2,4-トリアゾールカプラー類の例は、英国特許第1,247,493号、同第1,252,418号、同第1,398,979号；米国特許第4,443,536号、同第4,514,490号、同第4,540,654号、同第4,590,153号、同第4,665,015号、同第4,822,730号、同第4,945,034号、同第5,017,465号及び同第5,023,170号に記載されている。1H-ピラズロ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾール類の例は、欧州特許第176,804号、同第

73

177, 765号; 米国特許第4, 659, 652号、
同第5, 066, 575号及び同第5, 250, 400
号に記載されている。

【0174】代表的なピラゾロアゾールとピラゾロンの*



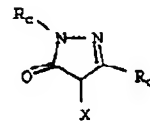
マゼンタ-1

74

* カブラー類は下記式で表される。

【0175】

【化19】



マゼンタ-2

式中、 R_a と R_b は独立してH又は置換基を表し； R_c は置換基（好ましくはアリール基）であり； R_d は置換基であり（好ましくは、アニリノ、カルボンアミド、ウレイド、カルバモイル、アルコキシ、アリールオキシカルボニル、アルコキシカルボニル又はN-複素環基）； X は水素又はカップリング離脱基であり；そして Z_a 、 Z_b 及び Z_c は独立して、置換されたメチン基、 $=N-$ 、 $=C-1$ 又は $-NH-$ である。但し、 Z_a-Z_b 結合又は Z_b-Z_c 結合の一方は二重結合であり、他方

10 は、単結合でありそして Z_b-Z_c 結合が、炭素-炭素二重結合の場合、芳香族リングの一部を形成し、そして Z_a 、 Z_b 及び Z_c のうちの少なくとも1つが基 R_b に接続されたメチン基を表す。

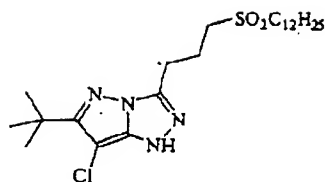
【0176】このようなカブラーの具体例は下記のとおりである。

【0177】

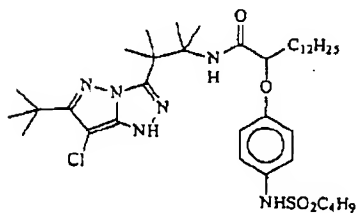
【化20】

75
M-1

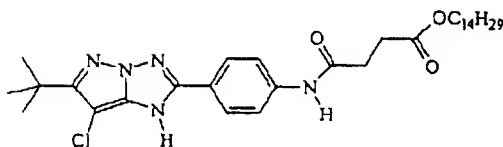
76



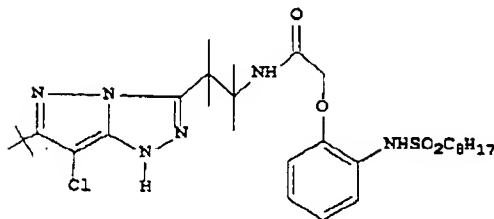
M-2



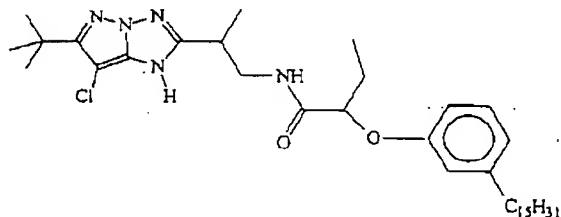
M-3



M-4



M-5

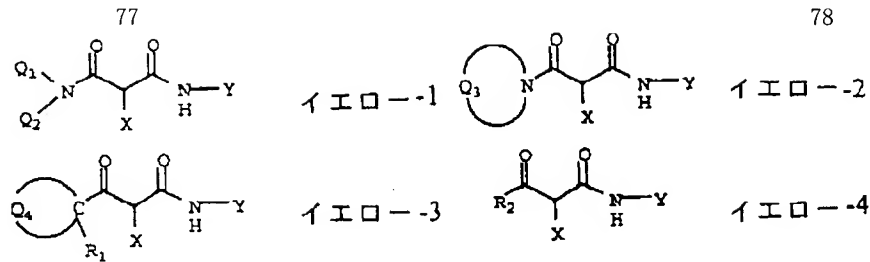


【0178】酸化された発色現像主薬と反応してイエロー色素を生成するカプラーは、以下の代表的な特許と刊行物すなわち米国特許第2,298,443号、同第2,407,210号；同第2,875,057号、同第3,048,194号、同第3,265,506号、同第3,447,928号、同第3,960,570号、同第4,022,620号、同第4,443,536号、同第4,910,126号及び同第5,340,703号；並びにAgta Mitteilungen III 巻112~126頁1961年に発表された「FarbKuppler-eine Literatue Übersicht」に記載されている。この種の

カプラーは、一般に、開鎖ケトメチレン化合物である。例えば、欧州特許第482,552号、同第510,535号、同第524,540号、同第543,367号；及び米国特許第5,238,803号に記載されているようなイエローカプラーも好ましいカプラーである。色の再現を改善するため、長波長側でシャープにカットオフするイエロー色素を提供するカプラーが特に好ましい（例えば、米国特許第5,360,713号明細書参照）。

【0179】代表的な好ましいイエローカプラーは下記式で表される。

【化21】



【0180】式中、 R_1 、 R_2 、 Q_1 及び Q_2 は各々、置換基を表し； X は水素又はカップリング離脱基であり； Y はアリール基又は複素環基を表し； Q_3 は $>N-$ とともに、窒素含有複素環基を形成するのに必要な有機残基を表し；そして Q_4 は、3員～5員炭化水素環、又は N 、 O 、 S 及び P から選択される少なくとも1つのヘテロ原子をリング中に含有する1員～5員の炭化水素環又は3員～5員複素環を形成するのに必要な非金属原子

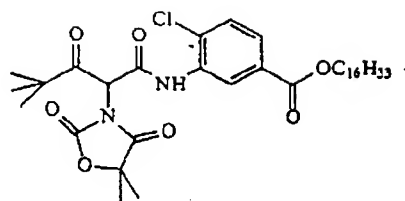
を表す。特に好ましいのは、 Q_1 と Q_2 が各々、アルキル基、アリール基又は複素環基を表しかつ、 R_2 がアリール又は *tert*-アルキル基を表す場合である。

【0181】好ましいイエローカブラーは下記一般構造式のカブラーである。

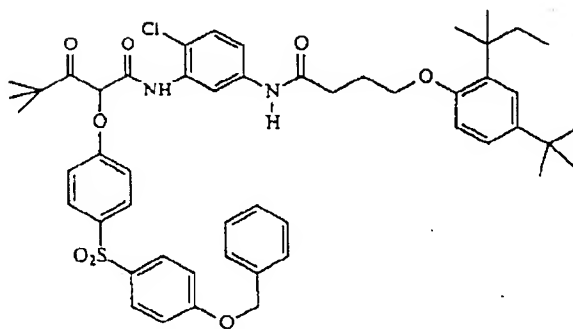
【0182】

【化22】

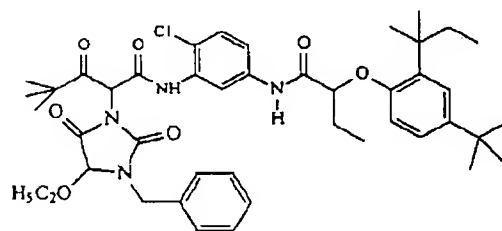
79
Y-1



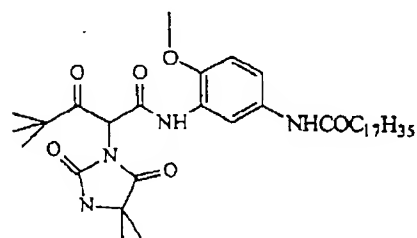
Y-2



Y-3



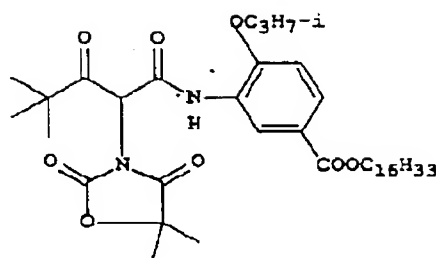
Y-4



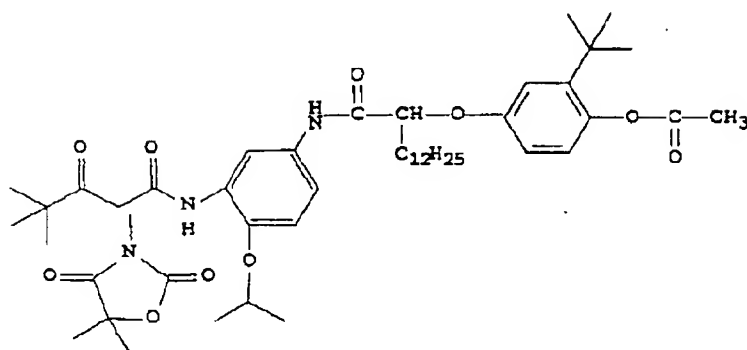
【化 23】

Y-5

82



Y-6



【0183】本発明において、分子上で置換される置換基には、特にことわらなければ、置換されているか未置換であるかにかかわらず、写真の効用に必要特性を破壊しないいづれの基も含まれる。用語「基」は、置換可能な水素を含有する置換基を確認するために利用する場合、その置換基の未置換の形態のみならず、本願で挙げる単一又は複数の基でさらに、置換された形態も含むものとする。その基は、適切には、ハロゲンであるか、又はその分子の残りの部分に、炭素、ケイ素、酸素、窒素、リン又は硫黄の原子によって結合してもよい。その置換基としては例えば以下のものがある。すなわち、ハロゲン、例えば塩素、臭素又はフッ素；ニトロ；ヒドロキシル；シアノ；カルボキシル；又はさらに置換されてもよい基、例えば直鎖もしくは分枝鎖のアルキルを含むアルキル、例えばメチル、トリフルオロメチル、エチル、*t*-ブチル、3-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)プロピル及びテトラデシル；アルケニル、例えばエチレン、2-ブテン；アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、2-メトキシエトキシ、*sec*-ブトキシ、ヘキシルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、テトラデシルオキシ、2-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)エトキシ及び2-ドデシルオキシエトキシ；アリール、例えばフェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、ナフチル；アリーロキシ、例えばフェノキシ、2-メチルフェノキシ、 α -もしくは β -ナフチルオキシ及び4-トリルオキシ；カルボンアミド、例えばアセトアミド、ベンズアミド、ブチルアミド、テトラデカンア

ミド、 α -(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)アセトアミド、 α -(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)ブチルアミド、 α -(3-ペンタデシルフェノキシ)-ヘキサノアミド、 α -(4-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェノキシ)-テトラデカンアミド、2-オキソ-ピロリジン-1-イル、2-オキソ-5-テトラデシルピロリン-1-イル、*N*-メチルテトラデカンアミド、*N*-スクシンイミド、*N*-フタルイミド、2,5-ジオキソ-1-オキサゾリジニル、3-ドデシル-2,5-ジオキソ-1-イミダゾリル及び*N*-アセチル-*N*-ドデシルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、ベンジルオキシカルボニルアミノ、ヘキサデシルオキシカルボニルアミノ、2,4-ジ-*t*-ブチルフェノキシカルボニルアミノ、フェニルカルボニルアミノ、2,5-(ジ-*t*-ペンチルフェニル)カルボニルアミノ、*p*-ドデシル-フェニルカルボニルアミノ、*p*-トルイルカルボニルアミノ、*N*-メチルウレイド、*N*,*N*-ジメチルウレイド、*N*-メチル-*N*-ドデシルウレイド、*N*-ヘキサデシルウレイド、*N*,*N*-ジオクタデシルウレイド、*N*,*N*-ジオクチル-*N*'-エチルウレイド、*N*-フェニルウレイド、*N*,*N*-ジフェニルウレイド、*N*-フェニル-*N*-*p*-トルイルウレイド、*N*-(*m*-ヘキサデシルフェニル)ウレイド、*N*,*N*-(2,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)-*N*'-エチルウレイド及び*t*-ブチルカルボンアミド；スルホンアミド、例えばメチルスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルイルスルホンアミド、*p*-ドデシルベンゼンスルホンアミド、*N*-メチルテト

ラデシルスルホンアミド、N、N-ジプロピルスルファモイルアミノヘキサデシルスルホンアミド；スルファモイル、例えばN-メチルスルファモイル、N-エチルスルファモイル、N、N-ジプロピルスルファモイル、N-ヘキサデシルスルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル、N-〔3-（ドデシルオキシ）プロピル〕スルファモイル、N-〔4-（2，4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ）ブチル〕スルファモイル、N-メチル-N-テトラデシルスルファモイル及びN-ドデシルスルファモイル；カルバモイル、例えばN-メチルカルバモイル、N、N-ジブチルカルバモイル、N-オクタデシルカルバモイル、N-〔4-（2，4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ）ブチル〕カルバモイル、N-メチル-N-テトラデシルカルバモイル及びN、N-ジオクチルカルバモイル；アシル、例えばアセチル、（2，4-ジ-*t*-アミルフェノキシ）アセチル、フェノキシカルボニル、*p*-ドデシルオキシフェノキシカルボニル、メトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、テトラデシルオキシカルボニル、エトキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、3-ペンタデシルオキシカルボニル及びドデシルオキシカルボニル；スルホニル、例えばメトキシスルホニル、オクチルオキシスルホニル、テトラデシルオキシスルホニル、2-エチルヘキシルオキシスルホニル、フェノキシスルホニル、2，4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシスルホニル、メチルスルホニル、オクチルスルホニル、2-エチルヘキシルスルホニル、ドデシルスルホニル、ヘキサデシルスルホニル、フェニルスルホニル、4-ノニルフェニルスルホニル及び*p*-トリイルスルホニル；スルホニルオキシ、例えばドデシルスルホニルオキシ及びヘキサデシルスルホニルオキシ；

【0184】スルフィニル、例えばメチルスルフィニル、オクチルスルフィニル、2-エチルヘキシルスルフィニル、ドデシルスルフィニル、ヘキサデシルスルフィニル、フェニルスルフィニル、4-ノニルフェニルスルフィニル及び*p*-トリイルスルフィニル；チオ、例えばエチルチオ、オクチルチオ、ベンジルチオ、テトラデシルチオ、2-（2，4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ）エチルチオ、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ及び*p*-トリルチオ；アシルオキシ、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、オクタデカノイルオキシ、*p*-ドデシルアミドベンゾイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ、N-エチルカル

バモイルオキシ及びシクロヘキシルカルボニルオキシ；アミノ、例えばフェニルアニリノ、2-クロロアニリノ、ジエチルアミノ、ドデシルアミノ；イミノ、例えば1-（N-フェニルイミド）エチル、N-スクシンイミド又は3-ベンジルヒダントイニル；フォスフェート、例えばジメチルホスフェート及びエチルブチルホスフェート；ホスフィット、例えばジエチル-及びジヘキシル-ホスフィット；

【0185】複素環基、複素環オキシ基もしくは複素環チオ基、これらは各々置換されていてもよく、かつ炭素原子、並びに酸素、窒素及び硫黄からなる群から選択される少なくとも1つのヘテロ原子からなる3～7員複素環を含有し、例えば2-フリル、2-チエニル、2-ベンゾイミダゾリルオキシ又は2-ベンゾチアゾリル；第四級アンモニウム、例えばトリエチルアンモニウム；並びにシリルオキシ、例えばトリメチルシリルオキシである。

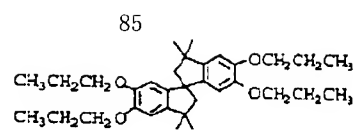
【0186】所望により、これらの置換基は、それら自体、記載された置換基で1回以上、さらに置換されてもよい。特定の用途に用いる所望の写真特性を得るため使用される特定の置換基は、当業者が選択することができ、例えば疎水性基、可溶化基、保護基、脱離基又は脱離可能な基などがある。一般に、上記の基及びその置換基は、48個までの一般に1～36個の炭素原子を有し、そして通常24個より少ない炭素原子を有しているが、これより多い数の炭素原子を有するものも、選択される特定の置換基に応じて利用可能である。

【0187】バラスト基の代表的な置換基としては、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、ヒドロキシ、ハロゲン、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルボキシ、アシル、アシルオキシ、アミノ、アニリノ、カルボンアミド、カルバモイル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、スルホンアミド及びスルファモイル基があり、これらの置換基は一般に1～42個の炭素原子を有している。また、これらの置換基はさらに置換されてもよい。

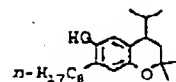
【0188】これらの写真要素に使用できる安定剤とスカベンジャーとしては、限定されないが以下のものがある。

【0189】

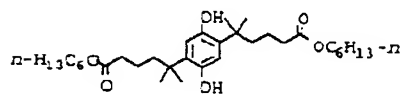
【化24】



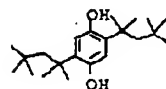
ST-1



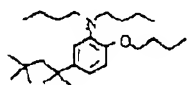
ST-2



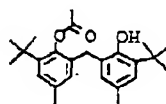
ST-3



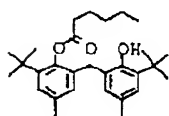
ST-4



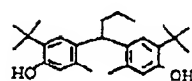
ST-5



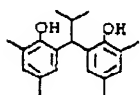
ST-6



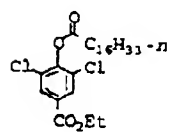
ST-7



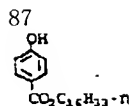
ST-8



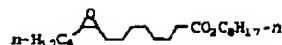
ST-9



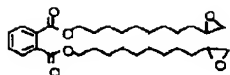
ST-10



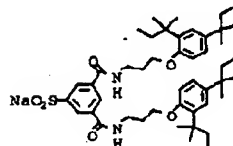
ST-11



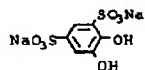
ST-12



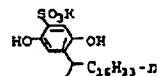
ST-13



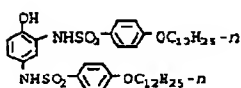
ST-14



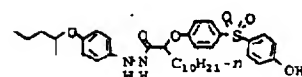
ST-15



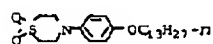
ST-16



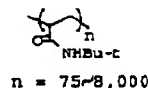
ST-17



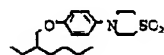
ST-18



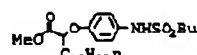
ST-19



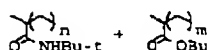
ST-20



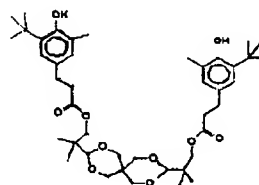
ST-21



ST-22



ST-23



ST-24

n:m 1:1 mw = 75~100,000

【0190】本発明に使用できる溶媒の例としては下記* *のものがあ

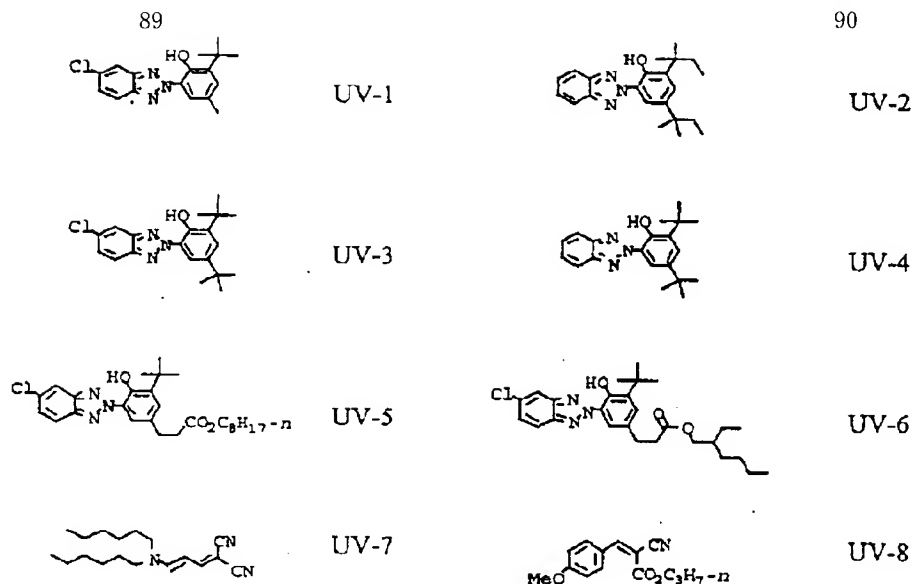
リン酸トリトリル	S-1
リン酸ジブチル	S-2
リン酸ジウンデシル	S-3
N, N-ジエチルドデカンアミド	S-4
N, N-ジブチルドデカンアミド	S-5
トリス (2-エチルヘキシル) ホスフェート	S-6
アセチルトリブチルシトレート	S-7
2, 4-ジ-tert-ペンチルフェノール	S-8
2- (2-ブトキシエトキシ) エチルアセテート	S-9
1, 4-シクロヘキシルジメチレンビス (2-エチルヘキサノエート)	S-10

【0191】また、写真要素に使用される分散物は、米
国特許第4, 992, 358号、同第4, 975, 36
0号及び同第4, 587, 346号に記載されているよ
うな紫外線 (UV) 安定剤やいわゆる液状UV安定剤を

含有していてもよい。UV安定剤の例を以下に示す。

【0192】

【化26】

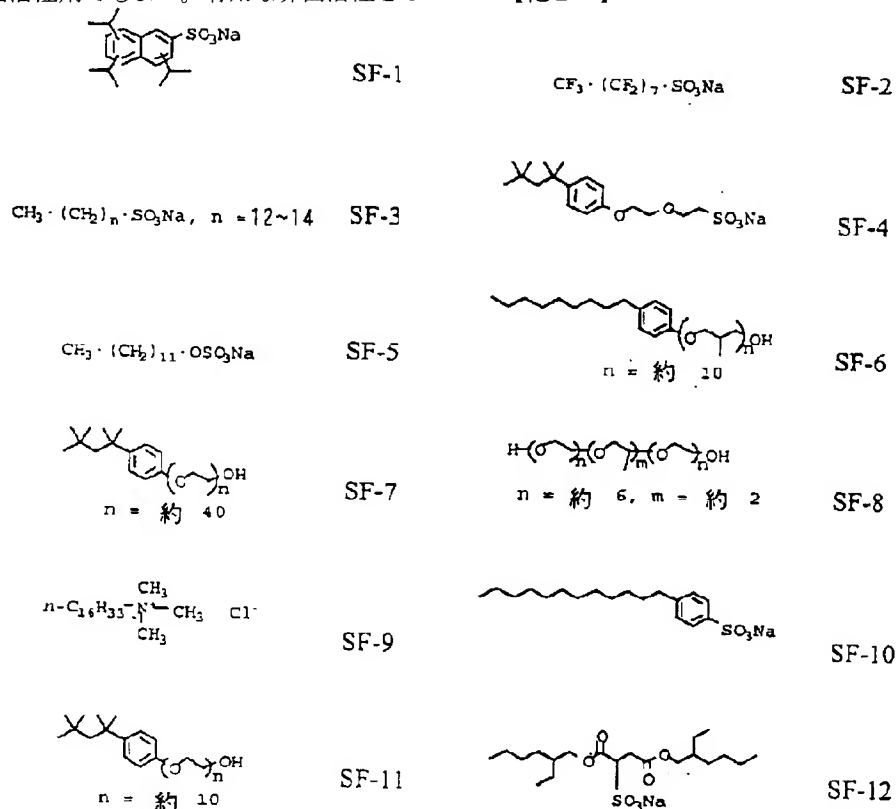


【0193】水性相は界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤は、カチオン、アニオン、両性イオン又は非イオンの界面活性剤でもよい。有用な界面活性とし*20

*ては、限定されないが、下記のものがある。

【0194】

【化27】



【0195】さらに、Zengerleらの米国特許第5,468,604号に開示されているような、疎水性の写真的に不活性化化合物を使用することによって粒子が成長する傾向を有する写真分散物を安定化することが考えられている。

【0196】好ましい態様で、本発明は、少なくとも3※
構造体 I

※つのハロゲン化銀乳剤層のユニットを含有するよう構築されている記録要素を利用する。

【0197】本発明で使用する記録要素に用いる好適なフルカラー多層フォーマットは下記構造体 I で表される。

【0198】

赤増感された

シアン色素画像生成ハロゲン化銀乳剤ユニット

中間層

緑増感された

マゼンタ色素画像生成ハロゲン化銀乳剤ユニット

中間層

青増感された

イエロー色素画像生成ハロゲン化銀乳剤ユニット

支持体

【0199】赤増感されたシアン色素画像生成ハロゲン化銀乳剤ユニットが支持体に最も近く配置され、隣りに緑増感されたマゼンタ色素画像生成ユニットが配置され、続いて最上部に青増感されたイエロー色素画像生成ユニットが配置されている。これらの画像生成ユニットは、酸化された現像主薬のスカーベンジャーが含有されていて色汚染を防止する疎水性コロイドの中間層によって互いに隔離されている。上記の粒子とゼラチン解こう剤の要件を満たすハロゲン化銀乳剤は、上記乳剤層ユニットのいずれか1つ又はその組合せの中に含まれている。本発明の要素に用いる追加の有用な多色、多層のフォーマットとしては、米国特許第5,783,373号に記載されているような構造体がある。本発明によるこのような構造体は各々、上記のように、少なくとも50%の表面積が{100}結晶面によって仕切られかつクラス(i)及び(ii)のドーパントを含有する高塩化物粒子からなる少なくとも3種のハロゲン化銀乳剤を含有している。これらの乳剤層ユニットは各々、好ましくはこれらの基準を満たす乳剤を含有している。

【0200】本発明の方法に使用することが考えられている多層（及び特に多色）記録要素に組み込むことができる通常の特徴は、先に引用したリサーチディスクロージャー、アイテム38957の下記の項に述べられている。

XI. 層と層の配置

XII. カラーネガにのみ利用できる特徴

XIII. カラーポジにのみ利用できる特徴

B. カラーリバーサル

C. カラーネガから得られるカラーポジ

XIV. 走査しやすくする特徴

【0201】本発明による放射線感受性高塩化物乳剤層を含んでなる記録要素は、従来どおりに光学プリントを行うことができ、又は本発明の特定の態様によれば、電子プリント法で一般的に利用される好適な高エネルギー放射線源を使用して、画素単位モードで像露光を行うことができる。エネルギーの好適な化学線の形態には、電磁スペクトルの紫外、可視及び赤外の領域及び電子ビーム放射線が含まれ、1種以上の発光ダイオード又は気体レーザーもしくは固体レーザーを含むレーザーからのビームによって便利に供給される。露光は、モノクロマチック、オルソクロマチック又はパンクロマチックの露光である。例えば、記録要素が多層多色要素の場合、露

10 光は、その要素が感受性である適当なスペクトル放射線、例えば赤外、赤、緑もしくは青の波長のレーザー又は発光ダイオードのビームで行うことができる。先に挙げた米国特許第4,619,892号に開示されているように、赤外領域の少なくとも2つの部分を含む電磁スペクトルの別個の部分の露光の関数として、シアン、マゼンタ及びイエローの色素を生成する多色要素を利用できる。好適な露光には、2000nmまでの露光があり、1500nmまでの露光が好ましい。好適な発光ダイオードと市販されているレーザー源は公知であり市販されている。常温、高温もしくは低温及び／又は常圧、高圧もしくは低圧での像露光は、通常のセンチメートルの方法（例えばT. H. James, The Theory of the Photographic Process, 第4版, Macmillan, 1977年, 4. 6. 17. 18及び23章に説明されている）によって測定される記録要素の有用なレスポンス範囲内で利用できる。

【0202】アニオン性の $[MX_yZ_z]$ 六配位錯体〔式中、Mは8族又は9族の金属（好ましくは鉄、ルテニウム又はイリジウム）であり；Xはハライド又は擬ハライド（好ましくはCl, Br又はCN）であり、xは3～5であり；YはH₂Oであり、yは0又は1であり；LはC—C, H—C又はC—N—Hの有機配位子であり、zは1又は2である〕が、高照度相反則不軌（HIRF）、低照度相反則不軌（LIRF）及び熱感受性の変動を低下させるのに、また潜像保持（LIK）を改善するのに、驚異的に有効であることが観察されたのである。本願で利用される場合、HIRFは、露光量が等しい場合の写真特性の不一致の尺度であるが、露光時間の範囲は $10^{-1} \sim 10^{-6}$ 秒である。LIRFは、露光量が等しい場合の写真特性の不一致の尺度であるが露光時間の範囲は $10^{-1} \sim 100$ 秒である。これらの利点は一般に、面心立方格子の粒子構造に対して適合することができるが、最も際立った改善が、高塩化物乳剤（>50モル%、好ましくは ≥ 90 モル%）に認められたのである。好ましいC—C, H—C又はC—N—Hの有機配位子は、米国特許第5,462,849号に記載されているタイプの芳香族の複素環である。最も有効なC—C, H—C又はC—N—Hの有機配位子はアゾール類とアジン類であり、これらは、未置換であるか又はアルキル、アルコキシ又はハロゲン化物の置換基を含有しており、そのアルキル部分は1～8個の炭素原子を有している。

特に好ましいアゾール類とアジン類としては、チアゾール類、チアゾリン類及びピラジン類がある。

【0203】露光源によって記録媒体に加えられる高エネルギーの化学放射線の量又はレベルは、一般に、少なくとも 10^{-7} J/m^2 (10^{-4} エルグ/cm²) であり、一般に約 10^{-7} J/m^2 (10^{-4} エルグ/cm²) \sim 10^{-6} J/m^2 (10^{-3} エルグ/cm²) の範囲内であり、 10^{-6} J/m^2 (10^{-3} エルグ/cm²) \sim 10^{-1} J/m^2 (10^2 エルグ/cm²) の範囲内のことが多い。従来技術で知られている画素単位モードの記録要素の露光は、非常に短い時間だけを主張している。一般的な最大露光時間は100マイクロ秒までであり、10マイクロ秒までのことが多く、そしてわずか0.5マイクロ秒までのことが多い。各画素の1回露光又は多重露光が考えられている。画素密度は広く変化し、当業者には自明である。画素密度が高いほど、画像はいつそうシャープになるが、装置が複雑になりコスト高になる。本願に記載されているタイプの通常の電子プリント法に利用される画素密度は 10^7 画素/cm² を超えることはなく、一般に約 $10^4 \sim 10^6$ 画素/cm² の範囲内である。露光源、露光時間、露光レベル及び画素密度などの記録要素の特徴を含むシステムの各種特徴と構成要素を考察した、ハロゲン化銀写真印画紙を使用する高品質の連続階調カラー電子プリント法の評価結果が、Firth ら、A Continuous-Tone Laser Color Printer, Journal of Imaging Technology, 14巻3号1988年6月に提供されている。なおこの文献は本願に援用するものである。本願において先に示した、発光ダイオード又はレーザーのビームなどの高エネルギービームで、記録要素を走査することを含んでなる通常の電子プリント法の詳細が、Hioki の米国特許第5, 126, 235号、欧州特許出願公開公報第479167A1号及び同502508A1号に記載されている。

【0204】像露光がなされると、記録要素は、便利な通常的方式で処理されて、目視可能な画像が得られる。この種の処理は、先に引用したリサーチディスクロージャー、アイテム38957 の下記の項に説明されている。

XVIII. 化学現像のシステム

XIX. 現像

XX. 脱銀、洗浄、リンス及び安定化

【0205】さらに、本発明の材料に使用するのに有用な現像主薬は、均質な単品の現像主薬である。この均質な単品の発色現像濃厚液は、下記の厳密な順序のステップを利用して製造される。

【0206】第一のステップで、好適な発色現像主薬の水溶液を調製する。このカラー現像主薬は、一般に、硫酸塩の形態である。この溶液の他の成分として、発色現像主薬の酸化防止剤、アルカリ金属の塩基が提供する好適な量のアルカリ金属のイオン（上記硫酸イオンに対して少なくとも化学量論的比率の量）、及び写真として不

活性な水混和性又は水溶性のヒドロキシ基含有の有機溶媒を入れてもよい。この溶媒は、最終濃厚液中に、水/有機溶媒比が約15:85 \sim 約50:50になるような濃度で存在している。

【0207】特にアルカリ度の高いこの環境では、アルカリ金属イオンと硫酸イオンが硫酸塩を生成し、その塩がヒドロキシ基含有の有機溶媒の存在下で沈殿する。その沈殿した硫酸塩は、次に、好適な流体/固体相分離法（濾過、遠心分離又はデカンテーションを含む）を使用して容易に取り出すことができる。酸化防止剤が液状の有機化合物の場合、2相が生成することがあり次いでその沈殿は水性相を捨てることによって取り出すことができる。

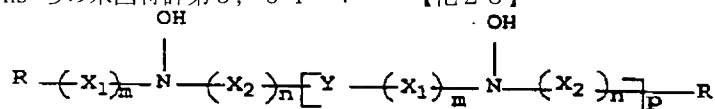
【0208】本発明の発色現像濃厚液は、当該技術分野でよく知られている1種以上の発色現像主薬を酸化された形態で含有し、処理される材料内で、色素生成カラーカプラーと反応する。このような発色現像主薬としては、限定されないが、アミノフェノール類、p-フェニレンジアミン類（特に、N, N-ジアルキル-p-フェニレンジアミン類）などがあり、これらは当該技術分野では周知であり、例えば欧州特許出願公開第0434097A1号（1991年6月26日公開）及び同第0530921A1号（1993年3月10日公開）に記載されている。発色現像主薬は、当該技術分野で知られているように、1つ以上の水可溶化基を有していることが有用である。この種の材料の別の詳細は、リサーチディスクロージャー、38957号592 \sim 639頁（1996年9月）に提供されている。リサーチディスクロージャーは、イングランドP0107DQハンブシャー州エムズワース・ノースストリート12ダドリー・ハウス所在のKenneth Mason Publications Ltd. の刊行物である（米国10011ニューヨーク州ニューヨーク19番ストリート・ウェスト121所在のEmsworth Design Inc. から入手できる）。

【0209】好ましい発色現像主薬としては、限定されないが、N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミンサルフェート（KODAK発色現像主薬CD-2）、4-アミノ-3-メチル-N-(2-メタンスルホンアミドエチル)アニリンサルフェート、4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルアニリンサルフェート（KODAK発色現像主薬CD-4）、p-ヒドロキシエチルエチルアミノアニリンサルフェート、4-(N-エチル-N-2-メタンスルホンアミノエチル)-2-メチルフェニレンジアミンセスキサルフェート（KODAK発色現像主薬CD-3）、4-(N-エチル-N-2-メタンスルホンアミノエチル)-2-メチルフェニレンジアミンセスキサルフェートなどがあり、当業者にとっては容易に分かるものである。

【0210】発色現像主薬を酸化しないように保護するため、一般に、1種以上の酸化防止剤を、発色現像主薬に入る。無機と有機のどちらの酸化防止剤も使用でき

る。多種類の有用な酸化防止剤が知られており、限定されないが、スルフィット類（例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム及びメタ重亜硫酸カリウムなど）、ヒドロキシルアミン（及びその誘導体）、ヒドラジン類、ヒドラジド類、アミノ酸類、アスコルビン酸（及びその誘導体）、ヒドロキサム酸類、アミノケトン類、単糖類と多糖類、モノアミン類とポリアミン類、第四級アンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類及びオキシム類がある。また、1, 4-シクロヘキサジオン類も酸化防止剤として有用である。所望により、同種又は異種の酸化防止剤由来の化合物の混合物も使用できる。

【0211】特に有用な酸化防止剤は、例えば先に引用した米国特許第4, 892, 804号、同第4, 876, 174号、同第5, 354, 646号及び同第5, 660, 974号及びBurns らの米国特許第5, 644 *



【0214】式中、Rは水素；1～10個の炭素原子を有する置換されているかもしくは未置換のアルキル基；1～10個の炭素原子を有する置換されているかもしくは未置換のヒドロキシアルキル基；5～10個の炭素原子を有する置換されているかもしくは未置換のシクロアルキル基；又は芳香族核中に6～10個の炭素原子を有する置換されているかもしくは未置換のアリール基である。

【0215】 X_1 は $-\text{CR}_2(\text{OH})\text{CHR}_1-$ であり、そして X_2 は $-\text{CHR}_1\text{CR}_2(\text{OH})-$ であり、式中、 R_1 と R_2 は独立して水素；ヒドロキシ；1個もしくは2個の炭素原子を有する置換されているかもしくは未置換のアルキル基；1個もしくは2個の炭素原子を有する置換されているかもしくは未置換のヒドロキシアルキル基；又は R_1 と R_2 はともに、置換されているかもしくは未置換の5員～8員の飽和もしくは不飽和の炭素環構造体を完成するのに必要な炭素原子を示す。

【0216】Yは少なくとも4個の炭素原子を有する置換されているかもしくは未置換のアルキレン基であり、そして偶数の炭素原子を有しているか、又はYは連鎖中に合計が偶数の炭素原子と酸素原子を有する置換されているかもしくは未置換の2価の脂肪族基であり、但し、その脂肪族基は連鎖中に少なくとも4つの原子を有している。

【0217】また、構造式Iにおいて、m, n及びpは独立してゼロ又は1である。好ましくは、mとnは各々1でありそしてpはゼロである。

【0218】特定のジ置換ヒドロキシルアミン酸化防止剤としては、限定されないが、N, N-ビス(2, 3-ジヒドロキシプロピル)ヒドロキシルアミン、N, N

* 6, 327号明細書に記載されているようなヒドロキシルアミン誘導体である。これらの酸化防止剤の多くは、モノー及びジアルキルヒドロキシルアミン類であり、一方の又は両方のアルキル基に1つ以上の置換基をもっている。特に有用なアルキル置換基としては、スルホ、カルボキシ、アミノ、スルホンアミド、カルボンアミド、ヒドロキシなどの可溶性置換基がある。

【0212】さらに好ましくは、上記ヒドロキシルアミン誘導体は、1つ以上のアルキル基に1つ以上のヒドロキシ置換基を有するモノー又はジアルキルヒドロキシルアミン類でもよい。この種の代表的な化合物は、例えば、米国特許第5, 709, 982号(Marrese ら)に、下記構造式Iで表される化合物として記載されている。

【0213】

【化28】

ービス(2-メチルー2, 3-ジヒドロキシプロピル)ヒドロキシルアミン及びN, N-ビス(1-ヒドロキシメチルー2-ヒドロキシ-3-フェニルプロピル)ヒドロキシルアミンがある。上記最初の化合物が好ましい。

【0219】

【実施例】下記の例は本発明の実施を示す。これらの例は本発明の可能なすべての変化を網羅しようとするものではない。量部と百分率は、特にことわらない限り質量基準である。

【0220】例1

この例では、画像形成グレードのセルロース紙基材を2つのコーティング溶液を用いてコートした。一方の溶液は、スターチを含有しており(コーティング1)、もう一方溶液はスターチと中空球体重合体ビーズの混合物を含有していた(コーティング2)。本発明を一般的な画像形成グレードの未コートのセルロース紙基材と比較した。この例は、中空球体ビーズをこの紙に追加すると、対照の紙と比較して紙基材の平滑度を大きく改善することを示すであろう。

【0221】この例に用いる画像形成グレードのセルロース紙基材は次のとおりである。画像形成支持体用の紙料を、標準の長網抄紙機と、ほとんど漂白した硬木クラフト繊維の混合物とを使って製造した。繊維の比率は、主として、漂白されたポプラ(38%)及びカエデ/ブナ(30%)と、少量のカバ(18%)と軟木(7%)とで構成されている。繊維長は、Kajaani FS-200で測定したときの0.73mm質量平均繊維長から、コニカル叩解用いる表Iに記載されたレベルまでとディスク叩解の低レベルまで短くした。生成したスラリーのセルロースの繊維長を、FS-200 Fiber

Length Analyzer (Kajaani Automation Inc.) を使って測定した。2つのコンカル叩解に加えたエネルギーが、総コンカル叩解 SNRP 値を連続して提供するのに使用した。天然サイジング剤添加物には、乾質量基準で用いて、アルキルケテンダイマー 0.20% 添加、カチオンスターチ (1.0%)、ポリアミノアミドエピクロロヒドリン (0.50%)、ポリアクリルアミド樹脂 (0.18 質量%)、ジアミノスチルベン蛍光増白剤 (0.20 質量%)、及び重炭酸ナトリウムが含まれた。ヒドロキシエチル化スターチ及び塩化ナトリウムを用いる表面サイジングも用いたが、本発明では重要ではない。第三乾燥機セクションで、比例乾燥 (ratio drying) を利用して、シートのおもて面からワイヤ側へ水分のバイアスを付けた。シートの温度は、カレンダーがけの直前とカレンダーがけ中、76℃～93℃まで上げた。次に、その紙を、見掛けの密度 1.17 までカレンダーをかけた。製造された紙基材は、坪量が 178 g/mm^2 で厚みが 0.1524 mm であり、カレンダーがけた後の水分レベルは 7.0～9.0 質量% であった。

【0222】上記セルロース紙基材を表 I に記載した水性コーティング 1 及び 2 でコートした。本発明に用いた中空球体顔料 (コーティング 1 及び 2) は、Rohm and Haas Ropaque HP-1055 であった。このコーティングを、2-ミルナイフを用いて塗布した。Rohm and Haas Ropaque HP-1055 中空球体顔料は、平均コア径 0.82 μm と平均殻厚 0.09 μm を有した。その後、コーティング 1 及び 2 を 100℃ で 2 分間乾燥した。対照サンプルは、上述のセルロース紙基材の未コートサンプルであった。

【0223】

【表 1】

表 1

コーティング	スターチ (質量%)	中空球体顔料 (質量%)
1	100	0
2	50	50

【0224】この基材紙にコーティング 1 及び 2 を塗布した後、本発明例と対照例とを、スチールスチールカレンダーを用いて、温度 80℃、圧力 1900 MPa/cm でカレンダー掛けした。本発明例と対照例を 30 m/分でカレンダー掛けした。

【0225】基材紙の低周波数表面粗さ又はオレンジピールを、Federal Profiler で測定した。Federal Profiler 装置は、基板の頂部表面に接している電動化ドライブニップからなる。マイクロメータアセンブリーを基板上に吊下げた。マイクロスピンドルの端部に、サンプル厚みを測定できる参照表面を用意する。このフラットな表面は、直径 0.95 cm であるので、サンプルの上部表面の全ての微細な粗さをブリッジする。スピンドル直下の、基板上表面の名目上のつら位置は、ゲージヘッドの移動している半球形の針である。この針は、サンプルがゲージを通して移動するときに、局部表面変動にตอบสนองする。針の半径は、感じることができる空間量に関連する。ゲージ増幅器の出力を 12 ビットにデジタル化する。サンプル割合は、2.5 cm 当たり 500 測定回数である。各ベース変動につき 10 データポイントの粗さ平均を表 I I に記載する。200 サイクル/mm～1300 サイクル/mm の空間周波数で表面粗さを、2 μm 径のボールチップを備えた TAYLOR-HOBSON Surtronic 3 で測定することができる。TAYLOR-HOBSON 由来の出力 Ra 又は「粗さ平均」は、 μm の単位であり、0.25 mm を超える全てのサイズを拒否する、ビルトイン、カットオフフィルターを有していた。各変動につき 10 データポイントの粗さ平均を表 I I に記載する。

【0226】

【表 2】

表 11

コーティング	平均低周波数粗さ (μm)	平均高周波数粗さ (μm)
1	0.45	0.7
2	0.34	0.55
対照	1.22	1.01

【0227】表11の表面粗さ結果は、紙の表面をコートすることにより、画像形成グレード紙の表面粗さを大きく低下させることを示す。中空球体顔料は、対照（未コート紙）と比較して、低周波数粗さと高周波数粗さを実質的に低下させることができた。スターチコーティングも中空球体顔料よりも小さい程度で粗さを低下させたが、依然としてその程度は大きい。基材紙中の低周波数及び高周波数表面粗さ平均の低下は、中空球体顔料コート紙をハロゲン化銀画像形成層と一緒にコートしたとき
20 の、写真印画紙の光沢において、知覚的に好ましい改善を生じた。この表面粗さ改善は、画像の光沢が伝統的な写真用紙基材で現行可能な範囲を超えて改善されたという点で重要である。

【0228】0.20～0.60 μm の低周波数表面粗さと0.30～0.95 μm の高周波数平均粗さを有する画像形成紙基材は、光沢画像を好む消費者にとって大きな商業的価値がある。最後に、この基材紙の平滑度は従来技術の画像形成品質基材紙と比較して改善されているので、本発明の平滑基材紙をインクジェット画像、感
30 熱色素転写画像及び電子写真画像の光沢を改善するのに利用することもできる。

* 【0229】本発明の他の好ましい態様を次に記載する。

（態様1）紙基材が80～250ミリニュートンの剛性を有する本発明の画像形成要素。

（態様2）紙基材が100～200 μm の厚みを有する本発明の画像形成要素。

（態様3）紙基材が少なくとも88の不透明度を有する本発明の画像形成要素。

（態様4）紙基材が1.2～1.95の横方向に対する縦方向のモジュラス比を有する本発明の画像形成要素。

（態様5）紙基材が少なくとも85のブライトネスを有する本発明の画像形成要素。

【0230】本発明をその好ましい特定の態様を引用して詳細に記載したが、本発明の精神及び範囲内で種々の変更及び改造が可能であることは、理解されるであろう。

【0231】

【発明の効果】本発明は、画像形成要素用の改良された紙を提供する。本発明は、特に、いっそう平滑で、いっそう不透明でかつ低コストである、画像形成要素用の改良された紙を提供する。

フロントページの続き

(72)発明者 ロバート ポール ボーデレイス
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14534,
ピッツフォード、オークシャー ウェイ
59

(72)発明者 サンドラ ジーン デイガン
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14428,
チャーチビル、チリ アベニュー エクステ
ンション 190

(72)発明者 ピーター トーマス アイルワード
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14468,
ヒルトン、ハスキングズ レーン ノース
92